

北京大学物理学丛书

The Series of Advanced Physics of Peking University

高温超导物理

韩汝珊 著

北京大学出版社 PEKING UNIVERSITY PRESS

北京大学物理学丛书(教材)

高温超导物理

韩汝珊 编著

北京大学出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

高温超导物理/韩汝珊编著. --北京：北京大学出版社，1998.8(北京大学物理学丛书)

ISBN 7-301-03699-X

Ⅰ.高… Ⅱ.韩… Ⅲ.超导体-高温物理学 Ⅳ.O522

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 22131 号

书　　名：高温超导物理

著作责任者：韩汝珊　编著

责 任 编 辑：瞿　定

标 准 书 号：ISBN 7-301-03699-X/O・413

出 版 者：北京大学出版社

地　　址：北京市海淀区中关村北京大学校内　100871

电　　话：出版部 62752015　发行部 62754140　编辑部 62752032

排 版 者：北京市佳迅照排中心

印 刷 者：北京大学印刷厂印刷

发 行 者：北京大学出版社

经 销 者：新华书店

850×1168 毫米　32 开本　11.75 印张　273.5 千字

1998 年 9 月第一版　1999 年 11 月第二次印刷

印　　数：3001--6000 册

定　　价：19.00 元

《北京大学物理学丛书》
编委会名单

前　言

物理学是自然科学的基础，是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科．几十年来，在生产技术发展的要求和推动下，人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破．物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展，丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握，促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的进步．物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和前导．

为适应现代化建设的需要，为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平，我们决定推出《北京大学物理学丛书》，请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍，为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习，开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材．

本丛书分两个层次．第一个层次是物理系本科生的基础课教材，这一教材系列，将在几十年来几代教师，特别是在北京大学教师的教学实践和教学经验积累的基础上，力求深入浅出、删繁就简，以适于全国大多数院校的物理系使用．它既吸收以往经典的物理教材的精华，尽可

能系统地、完整地、准确地讲解有关的物理学基本知识、基本概念、基本规律、基本方法；同时又注入科技发展的新观点和方法，介绍物理学的现代发展，使学生不仅能掌握物理学的基础知识，还能了解本学科的前沿课题和研究动向，提高学生的科学素质. 第二个层次是研究生教材、研究生教学参考书和专题学术著作. 这一系列将集中于一些发展迅速、已有开拓性进展、国际上活跃的学科方向和专题，介绍该学科方向的基本内容，力求充分反映该学科方向国内外前沿最新进展和研究成果. 学术专著首先着眼于物理学的各分支学科，然后再扩展到与物理学紧密相关的交叉学科.

愿这套丛书的出版既能使国内著名物理学家和教授有机会将他们的累累硕果奉献给广大读者，又能对物理的教学和科学研究起到促进和推动作用.

《北京大学物理学丛书》编辑委员会

1997 年 3 月

Preface

Physics is the foundation of natural sciences, a leading discipline of studying structures of matter and basic laws of motion. For several decades, driving by the demands of developing technology, the breakthrough in the studies of physical phenomenon and the laws of physics never end. During this period, all branches of Physics grew very fast and our knowledge of the basic laws governing the motion of the physical world was highly enriched. The growing of physics accelerated the progress of many physics related areas and technologies. The development of physics provided grounds and guidance for the birth and the growth of those new branches of physics, related areas and new technologies.

In order to catch up the main stream of the modernization and to give an impetus to scientific research and to improve teaching of physics in China. We decided to publish "*The Series of Advanced Physics of Peking University*". We invited those distinguished physicists and professors who worked in the frontier of physics to give series introductions to all branches of modern physics and recent developments in these fields. This series, as a consequence, provides textbooks and references for physicists and physics students in their studies of all branches of physics, related areas and technologies.

This series is divided into two sub-series of different levels, the first sub-series includes the textbooks of undergraduate

physics written by experienced teachers in Peking University in past decades. These textbooks were written concisely with deep insights and easier expressions, which adopt essences of physics textbook classics, explain fundamental concepts, laws and methods of physics in a systematic and rigorous way. In addition, these textbooks properly introduced the new approaches and the latest developments of physics for educational purposes. This sub-series is suitable for teaching of undergraduate physics for most universities and institutes in China. The second sub-series includes graduate textbook, references and academic writings. This sub-series focuses on the latest developments and accomplishments in the active subjects of relevant research with international interests and introductions to those of fast developing research fields. The topics of academic writings mainly cover all branches of physics, but it will be generalized to closely related areas.

We wish the publication of this series could provide an opportunity for leading physicists and physics professors in China to show their fruitful accomplishments to general audience and to give an impetus to teaching and research in physics.

Editorial board of
"The Series of Advanced Physics of Peking University"
March 1997

序

世纪之交的物理学

20世纪即将过去.物理学的革命,这场革命推动的整个自然科学和应用技术的伟大变革,以及这些变革对人类社会的影响,将作为这个世纪的一个重要标志而载入史册.这段令人神往的历史,给正处在世纪之交的我们以什么样的启示呢?

首先的启示是作为研究物质结构和运动的基本规律的物理学,总是生机勃勃、不断地开辟自己前进的道路的.1803年道尔顿提出了近代的原子论,认为世间万物都是由几十种不同种类的原子(那时只认识到三十来种)组成的.经过近一个世纪多方面的研究和争论,科学界接受了和发展了这个学说.到19世纪60年代,元素的数目增到六十多种,而且还认识到不同元素的性质是有内在联系的,门捷列夫的周期律描述了这种联系.19世纪末,物理学家们发现了电子、α粒子、放射性、X射线……发现原子是可以改变的,原子不是物质构成的最小单元.20世纪初卢瑟福建立了原子结构的"行星"模型.探讨原子结构模型和经典物理学之间的矛盾,导致了量子力学的诞生,产生了现代原子、分子物理、凝聚态物理、原子核物理……历史也许有某种类似性.在这个世纪之交,物理学又

正在进入一个新的层次.本世纪50年代,人们找到作为构成物质的基石的基本粒子有三十来种,也认识到它们之间的相互作用和相互转化.探索这些"基本"粒子的更深层次的构造的努力,近三十年来取得十分辉煌的成就.三代夸克和三代轻子的粒子模型、电弱统一理论和量子色动力学,这被称作粒子物理的标准模型的建立以及它在各方面的成功,正是标志着物理学正在进入物质世界的一个更深的层次,毫无疑问这将是物理学历史上一个具有划时代意义的大事.但是,大多数的物理学家都会同意,从本质上说,目前的标准模型还是一个唯象的模型.在欢呼它取得的多方面的胜利时,也要看到同时提出了一系列带本质性的问题.也许可以说,进入这个新层次将带来的最本质的新的物理,还没有来到我们中间.19世纪末的物理学家没能猜测到,进入比原子更深层次的探索,会在什么时候和在哪点上带来新的物理,20世纪末的人们也不能奢望会比前辈高明多少!

20世纪物理学的革命,表现出人类理性思维的伟大胜利.狭义相对论,特别是广义相对论,以它深邃的思考,严整的形式和美丽的表述,震撼着一代又一代的物理学工作者的心灵.但是,爱因斯坦也在他那无与伦比的思考导致的宇宙模型面前困惑了.感谢近四十多年来一大批物理学家和天文学家辛勤的努力和非凡的勇气,这个难以想象的革命性的关于宇宙的概念和图象建立起来了,并得到科学界多数人的认同.在大致一百五十多亿年前,宇宙从一个具有无限大的密度和具有无限大的时空曲率的点开始了.人们猜想,在宇宙膨胀,密度和温度降低中,

到 10^{-44}秒时，重力相互作用和其他相互作用分离开来；到 10^{-36}秒时，强相互作用和电弱相互作用分离；直到 10^{-10}秒时，弱相互作用才与电磁相互作用分离，世界变成了我们现在所处的有四种基本相互作用的世界. 到 10^{-6}秒时，夸克开始结合成强子，也许应当说，只有从此之后的物理才是当代物理学家可以比较有把握来谈论的. 直到 10^{12}秒(也就是三万多年)后，原子才开始出现. 这样一个综合了亚核子尺度(小于 10^{-14}厘米)的物理和宇观尺度(大于 10^{24}厘米)的物理的宇宙演化模型的建立，可以说是人类认识史上一个最具有革命性的、划时代的伟大事件，当代人还难以全部理解它的意义. 这个宇宙学的标准模型和近年来天体物理学家取得的辉煌的成就，在物理学的面前提出了十分严峻的具有本质的挑战. 如何理解这样有限而无界的时空和它的奇点？什么是在这样演化中的物质和运动规律？为什么宇宙学中有那么多"巧合"？……总之，面对着如此壮观而又如此神奇的宇宙之迹，除了由衷的赞美和敬佩，人们不禁想起爱因斯坦的话："自然界最不可理解的就是它竟然可以理解！"

本世纪物理学的发展给我们的又一个教益是：物质世界是有层次的，反映物质世界的物理学规律也是有层次的. 每一层次的物理都植根于更深层次的物理学. 但是，每个层次的物理都是在真实的意义上不可穷尽的. 在大自然千姿百态的丰富性面前，那些断言某某学科将不会有什么发展的说法总是被事实所粉碎的. 经典力学、经典电动力学并不因为量子力学、量子电动力学的发展而被排斥出物理学，近年来我们还不停地学习它们新的、有

深刻意义的进展.光学和凝聚态物理学半个世纪来的巨大的、令人应接不暇的发展提供了最能说服人的例子.也许人们常常由于赞颂它们在实际应用上的威力的同时,不够强调它们在物理学学科上的意义.但如果我们想到在当代粒子物理和宇宙学中最重要的观念,如相变、对称性破缺、拓扑性缺陷、红外发散等等,都首先来自凝聚态物理学,而当代凝聚态物理又都广泛地而且本质地使用量子场论的语言和技术时,我们就会确信物理学的丰富性、多样性和统一性,"只有一个物理学"!

在20世纪,物理学的基本概念和技术已被应用到所有的自然科学领域.物理学与其他自然科学学科之间的边缘领域,一定意义上是当代自然科学中最富于获得丰硕成果的机遇的领域.边缘领域的发展,又反过来丰富、加深和支持了物理学本身的发展.量子力学和现代物理实验技术的应用,大大推进了现代化学的发展.对分子结构、性能和反应机理的研究,又丰富和推动了现代物理的进步.而且,如果没有现代化学的支撑,现代物理学中好些分支学科都不能产生和发展.地球科学、生命科学与物理学的边缘领域的发展,也将会是类似的情景.特别令人感到兴奋的一个新事物是近二三十年复杂性科学的发展.数学、物理学,特别是物理学与化学、地球科学、生命科学、各种应用技术科学的边缘领域研究的发展,都使人们相信,在复杂性(多维度,多组元,非线性,非平衡和开放的)系统的结构、性能和演化中,有一些具有普遍性的运动规律和运动模式.人们自然回想到,开始于上一世纪中叶的研究能量守恒和转化的热力学和分子运动论的发

展,本世纪统计物理和涨落理论的发展.有理由相信一门有重要的基础科学意义的学科,复杂性物理正在形成.它现在已经显出可能对物理学中一些最基础的问题,如必然性和随机性,无序化的倾向和有序结构的生成,不同层次的结构的自相似性等,作出有深刻物理意义的回答.也许,历史会表明,这也是人类认识史上又一个划时代的事物,同时,无疑地会对化学、地球科学、生命科学、认知科学和各种应用技术发生巨大的影响.

物理学作为一门最基础的自然科学,它的发展动力是深深地植根于人类对真理的非功利的追求.但是,历史的发展将越来越有力地证明,正是这种非功利的追求给人类带来最大的收益.本世纪发生的主要源于物理学的进展的技术革命,就是最有说服力的例子.当代技术进步的主要推动力来自纯学科性的基础研究.研究室和实验室中纯学科性的研究转变为重要的应用技术,实际生产和社会发展中遇到的问题转化为有基础学科意义的研究课题,两者关系愈来愈密切,周期愈来愈短.与之相应,在现代,杰出的基础科学研究人材和优秀的应用技术开发人材在科学素质上的要求变得更加一致了.在世纪之交,无论是制造业还是服务业,也无论是材料、信息、能源、交通、环境等技术部门,都在呼唤着新的技术变革.而认真考察就会发现,多数这些变革都主要基于物理学近年的进展.21世纪物理学毫无疑问仍是技术进步的主要源泉.

物理学的发展从来就对人类社会思想、文化发生巨大影响.20世纪的物理学革命就更是这样.人类社会进步的一个主要动力便是科学精神,现代科学精神的典范和

集中的反映就是现代物理学。我国是一个文明古国，在历史上曾经对人类的文化和科学发展做出过光辉的贡献。但是，我国接受近代科学的时间还很短，现代科学的精神实质和思维方式扎根我国还要做艰苦的努力。有些人跟着西方一些比较浅薄的哲学流派的后面，宣扬一些贬低和反对现代科学精神的言论，甚至把当代社会中由于社会矛盾而造成的后果，都归罪到现代科学精神上。这当然是完全错误的。以现代物理学为代表的科学精神，是人类进步的一面旗帜，它将高高飘扬在未来的岁月中。

当我们站在新世纪的门槛上，回顾 20 世纪物理学的辉煌时，会更加确信，在 21 世纪物理学将会同样辉煌。那些有幸进入物理学工作者的行列的年青朋友，历史将会证明，你们的选择是完全正确的。

中国科学院院士 甘子钊

1997 年 4 月

目　录

第一章　引　　言

从 1986 年发现第一个铜氧化物高温超导体开始掀起的研究热潮，至今已持续十多年了. 在这个遍及全球的热潮中，研究涉及领域的广度、触及问题的深度，都是近几十年来少见的. 浩瀚的研究结果分散在上百次会议、数百种杂志的几万篇文献中. 各种专著，包括各类专题性的综述在内，已逾千种. 但是，尚不多见适合于学生用的教材. 特别是在国内更不多见. 已有的一些，也大多只是涉及早期的研究结果. 笔者十年来在各种场合下，以“高温超导研究新进展”为题，作过许多次演讲，深感需要一本专著性的教科书. 写这样的书有相当的难度，主要是因为研究还在迅速地进行中，还没有一个统一的理论解释. 笔者希望能以核心物理问题为主线，从众多物性的不同侧面，较为深入地揭示高温超导体向传统凝聚态物理学提出的挑战. 使读者从实验中逐步地把握住传统的物理概念和理论是怎样失效的. 笔者希望不拘泥于实验技巧的细节，能把实验中包含的物理本质介绍出来. 希望不过多地借用数学，能把物理图象突显出来. 使读者能尽快地进入高温超导研究的前沿领域，更快地触及到问题的核心方面. 写这样一本书的难度是显而易见的.

高温超导体有许多令人吃惊的性质. 从发现高温超导现象至今十多年的研究热潮中，在继续寻找更高 T_c 值的新材料的同时，人们已经在确证、充实及理解那些奇特的现象上花费了巨大的力量. 这个课题任务是极重大的，因为强电子关联效应和强的磁耦合效应似乎是最要害的部分. 人们必须找出某种确定的方式来修正 BCS 理论甚至朗道费米液体理论，以便说明这众多的奇异的反常性质. 几十年来，朗道费米液体理论和 BCS（巴丁-库珀-施瑞弗）理

论曾不断被证明在非常广泛的材料中是正确的. 然而，在高温超导体面前它们受到了严重的挑战. 这种情况迫使人们必须发展这些理论，使它们能更综合地包容进电子之间的强相互作用. 可以肯定，高温超导体正常态及超导态中的反常性质必定会使人们对固体的认识发生重大的改变.

高温超导材料是迄今被研究过的最复杂的材料中的一种. 需要纯度和均匀度都非常高的高质量大单晶，以便研究它们的许多各向异性的本征属性. 我们将抛开研究工作的先后顺序，重点介绍主要的新现象和这些新现象反映出的重要的基本问题，以及相伴随着而发展出的新概念和新思想. 选取的这些现象和基本问题，已经获得多数研究组的首肯和共识. 可能，或者说，我们预期它们将能经受住时间的考验. 由于篇幅所限，不能详细描述这些现象和问题的细节，只是强调结果的物理内涵，强调它们的偏离费米液体理论和 BCS 理论的反常奇异特性.

众所周知，十多年来，许许多多的物理学家、化学家和材料学家，在高质量的样品上获得了较为一致的结果，肯定了高温超导铜氧化物具有许多不寻常的性质. 并且认识到这些是由于电子电荷的、自旋的以及晶格的自由度之间的复杂的强相互作用造成的. 为了弄清楚这些性质，已经动用了可能动用的实验手段. 应该说，成果是巨大而辉煌的. 从理论角度而言，由于上述相互作用的复杂性，困难是显而易见的. 虽然统计物理学中有许多有用的方法，可以利用各种微扰模型，进行理论分析和计算研究，但至今，对于全部的物理现象和超导微观机制，尚未能给出毫不含糊的统一说明. 理论的进展是步履艰难的. 值得强调的是，理论物理学家在此期间投入了巨大的关注，发展了许多新方法、新思想和新概念，以致可以从某些实验现象预言其他实验结果. 这里所说的新思想和新概念，虽然远未达到共识，提供出的物理图象，远未达到和谐统一，但是，它们是那样的新颖，对于解释某些现象是那样的诱人，与实验研究是那样的密切相连. 虽然，它们中有些在低维、强关联等领域

中已有了几十年的历史，只是在近期被重新发展并赋予了新的内涵，但它们中的大多数，是新创生出来的. 笔者从其中选择了重要的、较为基本的，介绍给读者. 它们与新现象一起，构成了本书的主要内容.

超导电性是在 1911 年由卡末林·昂内斯(Kamerlingh-Onnes)在莱顿(Leiden)实验室发现的. 这是在该实验室由他首先将氦气成功液化之后不久发生的事情. 他先是在纯汞(Hg)金属中实现的. 很快又扩及到 Pb 及其他材料. 当温度降至一个临界温度 T_c，电阻率突然消失，即使是小心地增加杂质，增加散射，也无法阻止电阻率的消失. 在纯样品中，这个电阻率的消失是突然的，且是"完全"的. 人们可以安排一个环路超流，例如在一个超导 Pb 环中，可以连续几个月观察不到电流下降！现在已经知道周期表中的金属大约超过一半都有超导现象. 它们的 T_c 最高的是 Nb，为 9.25 K. 这就是为什么在 1911 年液氦出现以前，无法观察到超导现象的原因. 超导现象出现，没有电阻，在超导体内部电场强度 E 必定为零. 根据法拉第定律 $\oint E dl = -\partial\phi/\partial t$，应该俘获着固定数量的磁通，并且当在样品上加有磁场时，屏蔽电流必定在表面流动，阻止该磁场进入体内. 这些预言很快被证实. 当外加磁场增加时，在表面上流动的屏蔽超流也要增加. 这个过程有个上限. 对于第一类超导体，当被称为热力学临界磁场 B_c 达到时，超流被完全地破坏，该金属进入了正常态. 温度下降，热力学临界磁场升高. 超导体还有一个临界电流 J_c. 超流电流达到这个值，超导体进入正常态. 对于简单的超导体，有所谓的西尔斯比(Silsbee)定则：$J_c = 2r\pi B_c/\mu_0$，r 是超导体的孔径，电流在表面产生临界场. 1927 年迈斯纳(Meissner)指出：在超导体中不存在泽贝克(Seebeck)电位，即没有热电效应. 热容在 T_c 处有跃变，正常态是线性热容($\propto T$)，超导态时跃至 T^3 行为，超导转变时没有潜热. 热容表现出的行为，

是一类包含有序化过程的高级相变共有的特征，例如居里温度处的铁磁相变. 这个信号，连同其他一些信号，提示给人们的是：超导电性是由于一组电子在低于 T_c 时凝聚成为一类新的高度有序的量子态. 由于某种理由，它负载的电流不能被常规的散射改变；它们不携带熵，没有热电效应. 因此，1934 有人提出了二流体模型，即将电子分为两部分. 一部分是正常流，负载着熵并被置于散射中；另一部分是超流凝聚体，没有负载着熵，不被散射所影响. 这个模型并未假设正常流中的电子完全像正常态中那样（在后来的微观理论中也不是这样的）. 而是根据“经验”假设，正常流的自由能与正常电子的百分数 f_n 不成正比，而是正比于 $\sqrt{f_n}$，这样能够拟合超导态中电子热容的数据. 这个模型预言：$f_n=(T/T_c)^4$，随后在 Sn（锡）中测量穿透深度，定性地证实了. 二流体模型只是一个近似的图象，使用时要特别小心.

到了 50 年代，人们认识到超导体可分为两类，根据超导相-正常相界面的界面能的符号来划分. 在 1940 年以前研究了的纯元素超导体几乎全是第一类超导体，它们的界面能是负的. 当外加磁场达到 B_c 时，第一类超导体显示出可逆的一级相变，有潜热. 在 30 年代就已知道超导合金常常在体内俘获有磁通，显示出较大的磁滞后. 并在外加磁场比由热容给出的 B_c 高很多时，仍然是超导的. 许多年下来一直未弄明白. 直到 50 年代，金兹堡-朗道（Ginzberg-Landau）提出了新的现象学理论，使人们可以计算超导体的行为，发现超导体内序参数在空间分布上是逐点有很大变化的. 人们清楚了这些合金是简单的第二类超导体，界面能是负的. 在这些材料中，当外加磁场低于 B_c 时，精细分立的量子化磁通涡旋进入材料体内. 并当外加磁场远高于 B_c 后，仍能保持着稳定. 这种状态被称为混合态. 如果这些涡旋线被各种缺陷钉扎住，第二类超导体可以在很高的磁场中负载很大的超流，大大地超过西尔斯比定则要求的数值. 就是这个原因使得人们能够发展各种高场磁体.

70 年代期间发现具有 A15 结构的过渡金属化合物是很“强”的第二类超导体，可耐受磁场高达 20 T. 但直到 1986 年，对于超导转变温度，人们一直相信 BCS 的论断：超导电性不可能在30 K以上的温度出现. 当 Bednorz-Muller 发现 LaBaCuO 的超导转变温度为 36 K 时，人们是多么激动. 接下来的是，T_c 的记录不断地被刷新，直到 135 K 以上. 它们都是在钙钛矿结构铜氧化物中发现的. 这些超导体都可以从绝缘母化合物掺入少量的特殊杂质而得到. 这些超导体在正常态是金属，但是电阻率很高，载流子浓度不高，电子间的关联很强. 它们的正常态和超导态的性质有许多反常，与常规超导体的性质相差很大. 经过十多年的研究，已经取得的共识是：在配对前，正常态的性质已经无法用常规费米液体理论描述. 超导态的性质也不能用 BCS 理论描写. 配对吸引作用主要不是来自电子-声子作用，而是某种电子本源的作用. 并且有迹象表明是先配对而后再相干凝聚. 这是与 BCS 图象完全不同的. 按 BCS 理论，费米面附近的电子靠电子-声子作用而相干配对. 电子间的配对是相互“促进”的，全部电子配对相干凝聚，同时进入超导态. 在高温超导铜氧化物中，在正常态中就有能隙打开，这可能是由于电子的预配对. 正常态的能隙有各向异性，以 d 波为主，与超导能隙有相同的对称性. 与 BCS 能隙的 s 波各向同性对称性不同. 应该说，要想弄明白这些问题，先要搞清楚在正常态时电子的状态是怎样的，为什么各种物理性质有反常行为?同时要搞清配对吸引力为什么如此之强，使得 T_c 如此之高，能经受住如此大的热扰动?

本书取材面较广，内容较为丰富而翔实，并试图从较高的视角，突出物理内涵. 内容涉及到了高温超导材料正常态和超导态的许多性质，包括结构、相图、电荷动力学和自旋动力学等；涉及到许多近代先进实验手段揭示出的重要反常现象；涉及到理论研究的许多最重要的进展. 全书以电子的强关联作用为主线，从一开始就

直接进入高温超导铜氧化物的最中心结构单元：CuO_2 平面，抓住该平面的主角：空穴（或电子），从相图的全局把问题展开．由浅入深，着重介绍这个强关联电子体系表现出的反常特性．从现象到本质，试图剖析高温超导体的反常行为如何向传统费米液体理论及 BCS 理论挑战，并把读者引向尚待深入研究的那些基本问题．

本书既是一部教科书又是一部专著．读者的范围较广．他们可以是高温超导及相关学科的大学生、研究生或科研教学工作者．他们希望能深入地了解高温超导揭示的新现象的物理问题，从较深的层次上把握问题的本质方面和面临的挑战．他们也可以是学习或工作在非超导领域上的、专长于某一个实验技术或理论方法的，对高温超导发生兴趣，希望能较快地从整体上了解高温超导研究的现状，了解它们所包含的最本质的内容．在读本书之前，他们最好先对常规超导电性有一个大概的了解、最好已经学过有关固体物理的课程．因为超导电性是凝聚态物理中的一个较为艰深的课题．高温超导电性是一个更艰深的课题．本书无法提供足够的引言部分，介绍必须的基础知识．甚至也无法提供一条软梯，作为捷径引导读者走进高温超导电性这个高层的楼阁中．最好的办法是在手边放一本固体物理大词典，耐心地、慢慢地读下去．这本书不是专为理论物理学家而写的，但是书中有许多理论概念、模型、方法、公式以及关于它们的优缺点的论述．读者会发现，随着对实验事实的了解，很快就被引向理论概念之中．因为，超导电性本质上是一个十分精巧的量子力学现象．对于它的适当理解，需要许多深刻的概念，虽然这些概念本质上是简单的．但是，无论是理论工作者还是实验工作者都应该逐渐地熟悉它们．

本书是这样安排的：

第二章中介绍高温超导铜氧化物的结构和相图．

第三章至第六章介绍正常态的反常特性．

第三章介绍与电荷涨落有关的强关联效应；较多地涉及到一

些能谱测量技术揭示的新现象.

第四章介绍与自旋涨落有关的强关联效应. 以 LaSrCuO 的中子散射结果为主,再以 YBaCuO 作为对照,突出一些共性的问题.

第五章介绍与低能性质密切相关的费米面的测定结果. 这里专门设立一章,除了因为费米面在确定物性中处于一个中心地位外,而且还因为,这十多年中费米面问题扮演了一个十分重要的角色. 作为单电子谱传统测试手段的角分辨光电子谱,在研究强关联体系时发挥了新的极重要的作用. 揭示了许多单电子体系没有的特征.

第六章再补充介绍正常态的一些反常特性. 它们是在前面几章中没有涉及到或是尚需作些补充的. 这里突出的是非常规费米液体问题.

第七章介绍高温超导体中超导态的反常特性. 以 BCS 理论为线索,重点介绍实验上揭示出的偏离简单 BCS 预言的那些结果.

第八章是关于理论研究的简单介绍. 由于目前理论模型实在是太多种多样了,这里只能介绍几个主要的分支. 虽然距离出现满意的统一理论,还有一段很长的路要走,但是,在许多问题上人们似乎已取得了共识. 这些问题,也许在以后的成功理论中以另一种面目出现. 但它们与实验吻合的成功方面,定会保留下它们的合理的内核. 在它们中选出了一些作介绍. 当然,肯定还有很多重要的工作没有包括在本书中. 一方面是受篇幅所限,本书基本上没有涉及宏观磁通动力学这一十分重要的方面,只限于与超导微观机制相关的现象和问题,国内许多很好的工作也不能仔细介绍. 另一方面是受作者水平的限制,取舍不当造成的.

第九章是简要的结束语.

高温超导电性研究仍在迅速的发展之中. 在本书动笔乃至停笔的时候,又有了新的发现. 我想强调的是,虽然新现象仍在不断地被揭示出来,但是贯穿本书的主线即强关联效应,似乎仍像一根

魔杖，在那里指挥着由高温超导广泛物性组成的这支交响乐队，继续在演奏着美妙动听的乐章，给人们以启迪，吸引着人们向着更深邃的世界不断地探索.

由于水平有限，书中的错误必是难免的. 希望同仁们批评指正. 有进一步兴趣的读者可参阅相关的综述文章，各章中在适当的地方会找到它们的出处. 由 D. M. Ginsberg 主编的一套书是有关高温超导的百科资料库[1.1].

参考文献

1.1 D. M. Ginsberg eds. "Physical Properties of High Temperature Superconductors" Vol. I — V (World Scientific, Singapore, 1989, 1990、1992, 1994 和 1996)

第二章　高温超导铜氧化合物晶体结构的特点与相图

2.1　层状结构及两种结构单元

我们这里不打算全面介绍高温超导体晶体结构的知识. 有兴趣的读者可参阅文献 [1.1]. 我们只以举例的方式介绍高温超导体结构的主要特征. 对于结构的识别是深入研究物理性质的第一步，更是理解机制的前提，而且也为发现和合成新型材料提供线索. 结构与超导电性之间的关系决不是如人们最初想象的那么简单、直接. 常用检测手段，如 X 射线、电子衍射、中子衍射等，主要是用来确定平均晶体结构. 许多难于精确确定的结构细节，如调制结构、非化学计量配比氧含量、无序分布、孪晶结构以及局域短程序等结构缺陷，不仅影响了平均晶体结构的精确确定，而且往往也严重影响着载流子的数目、分布及其输运性质. 虽然如此，平均结构的主要特征也往往包含许多重要的信息. 这些特征包括层状结构、超导结构单元和蓄电库结构单元的划分、CuO_2 双层（甚至多层）的特殊组合等. 不同的结构单元，在影响正常态和超导态的性质上扮演着不同的角色. 下面我们举例加以说明. 选取 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（$Y_{1237-\delta}$）作为代表介绍结构. 因为，它与其他高温超导铜氧化物一样都是层状钙钛矿结构、并且具有大于 90 K 的超导转变温度、对它的研究最为广泛而深入，而且由于它的氧含量易于改变. 随着 δ 的变动 0～1，结构发生四方-正交相变、金属-绝缘相变和正常态-超导态转变等等，为我们的研究提供了一个好的样品组，使我们能了解这个小家族的全貌. 在图 2.1 中我们选取 $La_{1-x}Sr_xCuO_4$ 作为代表介绍相图，因为这个相图更安全.

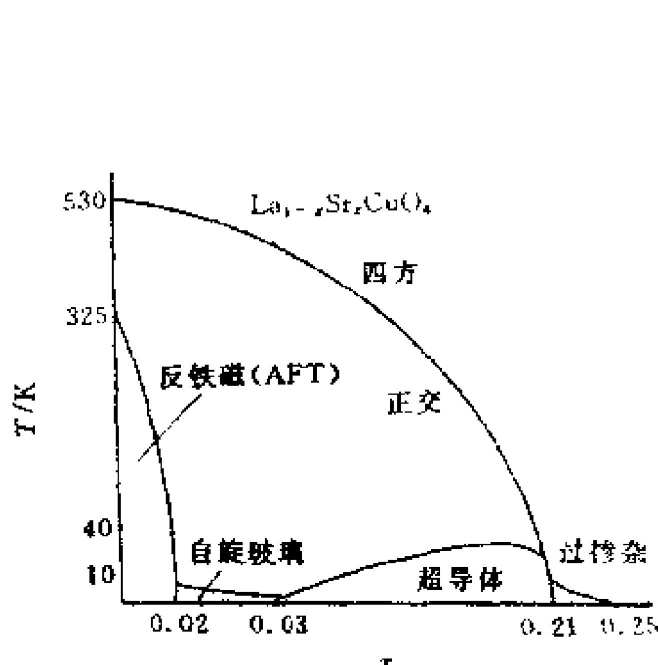


图 2.1 $La_{1-x}Sr_xCuO_4$ 的相图[2.1]

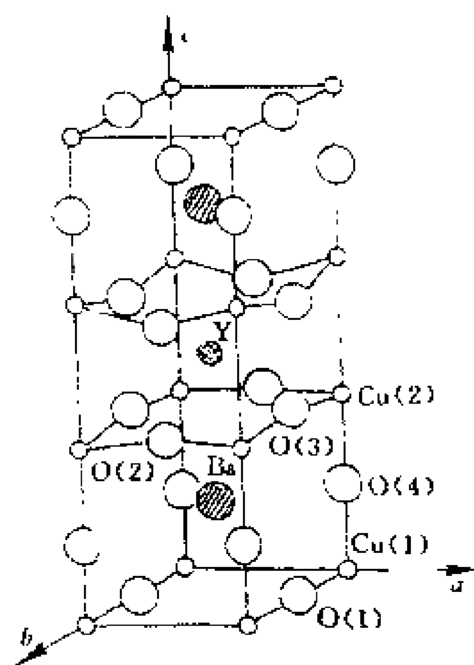


图 2.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$系结构

图 2.2 给出的是由高分辨中子衍射数据经峰形拟合法得出的结构示意图. 晶体结构具有正交对称性（空间群符号为 P*mmm*). *c* 方向的点阵常数约为 *a*,*b* 方向的三倍. *b* 方向的略大于 *a* 方向的，即 $a=0.38177$ nm，$b=0.38836$ nm，$c=1.16872$ nm. 每个单胞中的一个 Y 原子处在+3 价态. 它与近邻铜氧平面的 8 个最近邻氧离子形成立方六面体，其排列方式接近于密堆积. 2 个 2 价 Ba 离子分处于 Y 的上方和下方，每一个 Ba 离子与近邻的 10 个氧离子形成截角立方八面体. 3 个 2 价 Cu 离子分别占据两类位置. 1 个 Cu 离子在单胞中远离 Y 的位置，与 4 个近邻氧离子形成 *bc* 平面内的四边形，称为 Cu(1)位. 另一类位置是 2 个 2 价 Cu 离子处在单胞中 Y 近邻的铜氧平面上，称为 Cu(2)位，各与 5 个氧离子形成金字塔形多面体. 单胞中含量最多的 7 个氧原子分别占据四种不等价位，如图 2.2 中所示的 O(1),O(2),O(3)和 O(4). O(1)

与Cu(1)形成一维链. 注意，沿 a 方向两个Cu(1)之间的位置处没有氧离子占据（这个位置称为O(5)）. 实验表明，O(1)位的氧很容易进出，它的逸出对应着 δ 的增加（即氧含量的减少）. O(2)，O(3)是Y离子周围的配位氧离子，又和O(4)一起构成Cu(2)的配位金字塔，O(2)，O(3)处在金字塔的底面位，以共点形式连接成平行于 ab 面的CuO层. 为了从图 2-2 中看出化学计量比 1∶2∶3∶7，要考虑近邻单胞共享. 图中实线绘出的长方柱，8个顶角位是8个Cu(1)，每个Cu(1)由8个单胞共享，这个单胞对每个Cu(1)只享有八分之一(称为权重是1/8)，8个八分之一等于1，即每个单胞有1个Cu(1). 相似地有，Cu(2)处在棱位，权重为1/4，8×1/4＝2，即每个单胞含2个Cu(2). 氧原子O(2)，O(3)均处在柱体的面上，权重为1/2，8×1/2＝4，即每个单胞2个O(2)，2个O(3). O(1)在棱位，权重为1/4. 4×1/4＝1，即每个单胞1个O(1). O(4)也在棱位，8×1/4＝2，即每个单胞2个O(4). 每个单胞共7个氧，连同柱体内的1个Y，2个Ba，权重都是1. 这就给出了化学计量比 $YBa_2Cu_3O_7$ (Y_{1237}). 常用的说法"CuO_2 层"，其化学组分是Cu(2)O(2)O(3). 严格地说这一层的各个离子并不严格共面，Cu(2)离子比O(2)O(3)更远离Y层，向Cu(1)方向偏移 0.025 nm，形成O(3) Cu(2) O(3)的键角为163°. Cu(2)-O(3)的键长为 0.194 nm. 表 2.1 中列出了Cu-O键长的数据.

表 2.1　Y_{1237}的Cu-O键长

Cu(1) O(1)	0.194 nm
Cu(1) O(4)	0.182 nm
Cu(2)-O(2,3)	0.191 nm
Cu(2) O(4)	0.230 nm

可以看出，最长的键是Cu(2)-O(4)，最短的键是Cu(1)-O(4). Cu(2)-O(4)的键长比 CuO_2 层内的键长Cu(2)-O(2)和Cu(2)-O(3)大出约19%.

2.2 CuO_2 双(多)层的特殊结构

对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中不同位置的元素进行置换所诱发的变化，为我们提供了丰富的信息. 例如，CuO_2 层中的 2 价 Cu(2)离子用其他的 2 价离子置换，无论是 2 价磁性离子 Ni 或是 2 价非磁性离子 Zn，只需百分之几就可以完全破坏超导电性. Cu(1)的这种置换对超导性的影响要弱得多，例如 3 价离子 Co 的置换是通过改变 CuO_2 层的载流子浓度而影响超导电性的. 这种 3 价离子对 Cu(1)的置换，对结构变化的影响更强些，伴随着置换 O(5)位的占据率增加，a,b 方向的点阵常数趋向一致，将会发生正交向四方的结构转变. 我们这里不打算详细介绍置换研究的丰富内容，有兴趣的读者可参阅有关文献. 这里主要介绍对 CuO_2 双层间元素 Y 的置换，特别是用稀土元素 Pr 来置换 Y 而出现的明显变化. 大量实验表明，用 La 系稀土元素置换 Y，除了 Ce 和 Pr 外，均不明显改变超导性质，T_c 均保持在 92 K 附近. 这是和应该发生磁性离子的磁致配对破缺效应的猜想不一致的. 实验表明，CuO_2 层的巡游载流子极少出现在稀土离子周围. 换句话说，稀土离子的 f 电子与 CuO_2 层的载流子之间的相互作用(杂化)较弱. Pr(还有 Ce)的置换虽然也保持正交结构不变，T_c 却随置换量的增加而猛烈地降低. 当 $x \geqslant 0.5$ 时，$Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$变成了绝缘体. CuO_2 层上已没有了巡游载流子.

2.3 载流子与相图

说到了载流子，在这里补充说几句. $YBa_2Cu_3O_7$ 中的四种元素 Y，Ba，Cu，O 如果分别处在 Y^{3+}，Ba^{2+}，Cu^{2+}，O^{2-}的易价态. 仔细算来单胞中的正负价态不平衡. 正价的总和为$(+3)+2\times(+2)+3\times(+2)=+13$. 负价的总和为$7\times(-2)=-14$. 不平衡的原因

在哪里？实验否定了早期的猜测："有一个Cu处在+3价态Cu^{3+}，使得正负价平衡"，即14(+)=14(−). 实验上支持的是另一种平衡，13(+)=13(−). 氧的−2价态不完全，有一个空穴处在氧位上，有一半驻留在蓄电库层，另一半转移至两个CuO_2平面上. 在这里分别采用了驻留和转移的说法，是因为这个多余的空穴是在蓄电库中"产生"的. $YBa_2Cu_3O_6$(Y_{1236})是个绝缘体，与$YBa_2Cu_3O_7$相差一个组分氧. 从结构上看，是O(1)位上没有氧离子而成为空键，在Cu(1)所在平面上只剩下Cu(1)离子. $a=b$，即结构已变为四方结构. 实验表明，这时Cu(1)的价态是+1价，单胞中的价态平衡方程为12(+)=12(−). 当增加氧含量，回到$YBa_2Cu_3O_7$时，O(1)位变成了全占据，从体外时的零价氧原子变为负价态. 若取为O^{2-}价态，相应地产生出两个空穴：Cu(1)的价态变化占去一个空穴，另一个空穴中的大约0.5个转移到CuO_2层成为了决定超导电性的关键要素，留下0.5个空穴在这蓄电库中. 这就是目前基本上已取得共识的"易价态+多空穴"的图象，它已被各方面的实验所证实. 关于多余空穴在单胞各结构单元中的数量分布问题，仍是一个存在争论的问题. 上面介绍的只是我们认为较为正确的，因为它基本上统一说明了几乎全部相关的实验事实.

现在回到Y的稀土元素置换问题. 除了Pr和Ce外，La系元素随其离子半径不同而仅只微小地改变了晶格常数. Pr或Ce的置换发生了显著的变化. $PrBa_2Cu_3O_7$是非超导的绝缘体. 谱实验表明Pr离子仍处在3价态，多余空穴总数未变，仍是一个，但发生了重新分布，全部转移到了CuO_2层内，处在氧的与CuO平面垂直的pπ轨道，并与Pr的f电子相互作用形成了一种新的束缚态. CuO_2平面上已经没有巡游载流子，超导电性完全消失.

我们介绍了$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的层状结构、两种结构单元及这种划分的本质原因. 其中涉及到了高温超导铜氧化物T_c高的必要条件，可以概括为以下几条：(1) 有CuO_2平面存在；(2) CuO_2平面上有适量的空穴数；(3) CuO_2平面上空穴有巡游性. 应该说这

几条未必完全. 例如有人关心 CuO_2 双层甚至多层有比 CuO_2 单层更高的 T_c，是否近邻 CuO_2 层间的耦合扮演着某种角色. 甚至有人猜想 CuO_2 多层结构可能是更高 T_c 的候选材料，只要适当数量的巡游载流子条件也满足的话.

谈到多层结构，这里就 Bi 系和 Tl 系简单介绍一些情况. 文献中常见到的有：



$$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n-6} \qquad (n=1\sim 8),$$



$$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} \qquad (n=1\sim 3),$$



$$Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} \qquad (n=1\sim 5),$$

式中 n 表示 CuO_2 层的数目. 它们与 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 一样，含有 CuO_2 平面，也可以划分为两类结构单元：($Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}$) 是超导单元，$Bi_2Sr_2O_6$，$Tl_2Ba_2O_4$ 和 $Tl_1Ba_2O_3$ 分别为蓄电库单元. 不同之处是 Y 被 Ca 替换；蓄电库中的氧不那样容易改变含量；存在着无公度调制结构、氧的局域定位、氧离子的无序分布和堆垛层错等复杂因素；很难得到纯相的样品. 在这里只是强调一下它们的多层结构. 如图 2.3 中 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$(Bi_{2223})与 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{10}$(Bi_{2212})的差别是前者在超导结构单元中多插了一组 CuO_2-Ca 层，而成为三层结构. Tl 系中的 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$(Tl_{2231})的 T_c 为 125 K，曾经保持过两年左右的最高 T_c 记录. 近年来，汞(Hg)的铜氧化物 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1\sim 6$) 其中 $n=3$ 时的 T_c 已达 133 K (加压力下可达 160 K 以上)，它也是三层 CuO_2 结构的化合物. 三层 CuO_2 的 T_c 比两层的 T_c 更高，促使人们去探察多层结构的材料. 遗憾的是目前在多于三层的结构中尚未获得更高的 T_c. 包括所谓“无限层”体系的研究. 所谓“无限层”，是指 Ca 层与 Cu 层数相等，常表示为 $n-1=n$ 只在 $n=\infty$ 时成立. 实际上就是单胞中不存在蓄电库结构单元而只有超导单元的情形. 在这里是通过正离子占位不完全来调节载流子数目的. $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ 是其中的一个代表，它的 T_c 已达 110 K，但须在高温高压下制备. 这种制备方法近年来已被人们看好为一种制备和寻找新材料的途径.

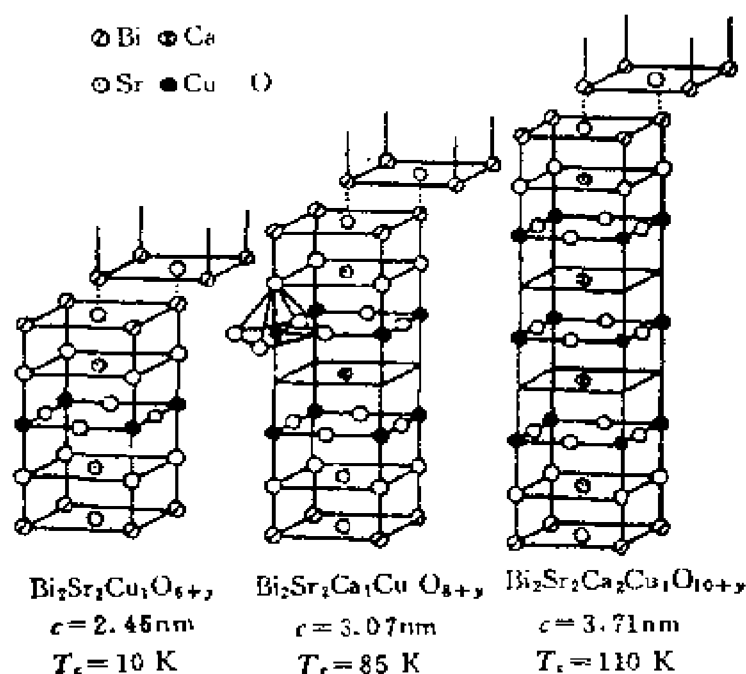


图 2.3 Bi 系结构(见参考文献[1.1],1 卷 p.168)

2.4 相关新材料的探索

近年来在已有的高温超导体系中,如 Y 系、Bi 系、Tl 系和 Hg 系,继续挖掘潜力,设法提高 T_c,不断取得进展的同时,开展了多方面的研究,寻找新的组分和结构体系. 这里选出几个有代表性的作些简单介绍.

(1) 人造结构

采用逐层生长技术,按不同的结构单元,A 和 B,制备出人造构造 A_nB_m. A 代表超导结构单元,B 代表蓄电库单元,n 和 m 分别代表层数. 这种高度精密的生长技术的要害是保证逐层的光滑完整生长,不论是同质界面或异质界面情形. 核心技术关键是监控和调节生长条件. 目前已经实现了的有$(Bi_{2212})_n(Bi_{2201})_m$ 以及 $(BaCuO_2)_n(CaCuO_2)_m$ 等,其中 Bi_{2201}表示 $Bi_2Sr_2CuO_8$.

(2) 化学设计及合成

将 $(CO_3)^{2-}$，$(SO_4)^{2-}$，$(PO_4)^{3-}$，$(BO_3)^{3-}$离子团键合到高温超导铜氧化合物中形成新的材料.

(3) 无铜体系

如 R-T-B-C 的硼碳新体系，R＝稀土元素，T＝Ni，Pd，Pt 等. 虽然目前 T_c 只有 23 K 左右，它们将给我们带来关于高温超导的新启示. 5d 族元素 Ir 和 Rh 完全代替了 Cu 的化合物也在探察中.

(4) A_3C_{60}(A＝碱金属)

它是超导家族中另一个“小成员”，这里“小成员”是指目前 T_c 尚不高，但是对它们不应该忽视. C_{60}是由 60 个碳原子形成的足球状的单壳结构，这些小球密排成面心立方点阵. 点阵的间隙中插入足量的碱金属，达到 A 与 C_{60}之比为 3∶1 时，成为超导体，T_c 达 30 K 以上. 它是以碳 2pπ 电子为主的一个强关联体系，它不仅向超导家族提供了新成员，也向传统超导理论提出了挑战.

2.5 微观模型

前面已经谈到过，铜氧化物的许多反常性质和 CuO_2 平面的电子结构密切相关. 人们相信是这个结构单元负载着的载流子形成超导凝聚. 在这里，我们将从单粒子能带论说起，选择在铜氧化物研究中使用的四个最常见的微观模型，作简要介绍，以备后面分析实验时作为参照.

2.5.1 电子结构

图 2.4 给出的是对为掺杂四方结构的 La_2CuO_4(La_{214})的局域密度近似缀加平面波(LAPW)计算结果[2.2]. 有许多研究组采用 LDA 方法，研究铜氧化物，W. E. Pickett 作了很好的综述[2.3,2.4]. 最重要的结果是费米能级定位于最高反键带中，见图 2.4 中 A 表示的能带. 整个能带对应着每单胞一个空穴，它与形式价态的分析是一致的，即取 La^{3+}，O^{2-}，Cu^{2+}价态. 这在前面已经谈过了. LDA

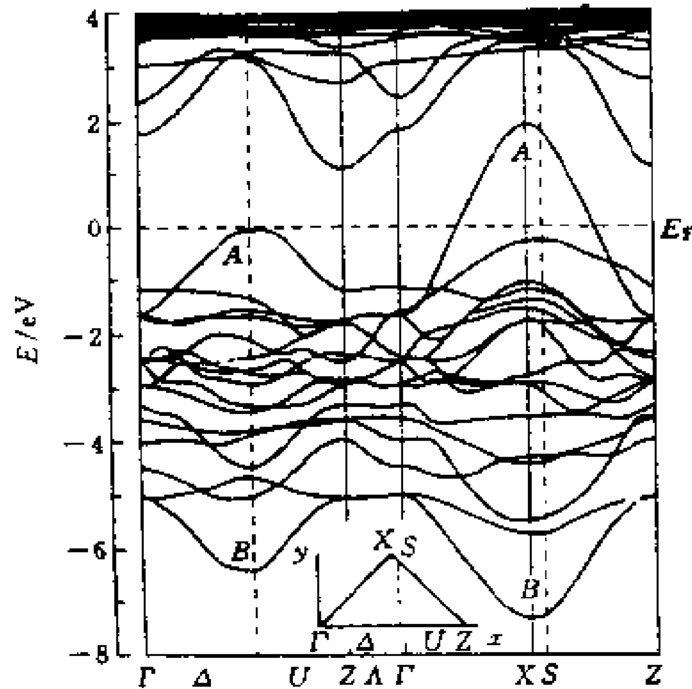


图 2.4 La_2CuO_4 体心立方布里渊区高对称方向的 LAPW 能带最低(最高)CuO_2 平面成(反)键带标以 $B(A)$

预言的是一个金属性的基态,它不能给出应有的绝缘行为.不仅只对 La_2CuO_4,事实上,LDA 给出的结果,对所有未掺杂铜氧化物都是相似的.即使采用自旋非限制局域密度泛涵也未能改善这种状况[2.5,2.3,2.4].LDA 与实验的这个不一致是由于这个理论未能对于强局域库仑关联作适当处理造成的.为了包括电子关联,人们必须将这个复杂的能带整体映射到有效的微观模型上,看看它能拟合一类怎样的微观模型.图 2.4 中的能带整体(从 B 到 A),可以分为两部分,一部分是包含费米能的显现较严重色散的两个能带,和 15 个全占据的能带.这 15 个能带色散是较弱的.整个 17 个能带可以理解为由 CuO_2 平面及顶角氧的轨道对应着.

图 2.5[2.4]给出了平面 Cu3d 壳和周围氧的正方对称能级关系图.它实际上给出的是一个正交对称的晶场分裂能级图.e_g 双重态是 $3d_{x^2-y^2}$和 $3d_{3z^2-r^2}$轨道形成的,还有 t_{2g}三重态 $3d_{xy,yz,zx}$.由于正八

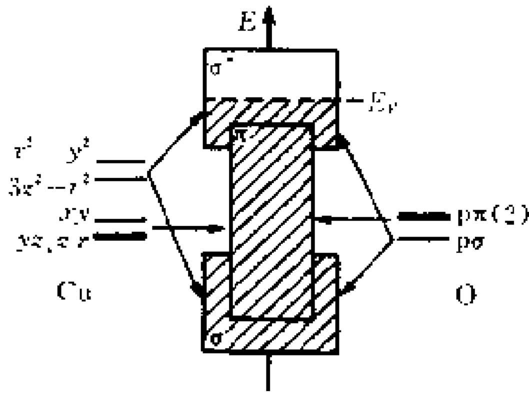


图 2.5　Cu3d 和 O2p 轨道晶场分裂示意图及 LDA 带结构的说明. 阴影区是电子占据态，σ, $\sigma^*\pi$, 分别表示成键 pdπ 反键 pdσ 及成键 pdπ

面体扬-特勒（Jahn-Teller）畸变[2.6]，简并消除. 最高的反键态是 $3d_{x^2-y^2}$ 对称态，它是在平面内的轨道. 因此，与两个氧平面内轨道 p_x，p_y 有大的交叠. 其中，σ 类型交叠产生三个能带，对应图 2.4 中的最高能带 A，主要是 $Cu3d_{x^2-y^2}$ 成分；两个最低能带 B，主要是 $O2p_{xy}$ 成分. 剩下的态是四个平面内氧的 π 类型态，两个顶角氧 σ 类型态，四个顶角氧 π 类型态和四个铜的键. 这 14 个弱色散带加上前面的三个，共 17 个带，对应着图 2.4 中从最低(B)的直到与费米面相交的能带(A)，也是 17 个带.

与 LDA 能带结构相联系的最简单的微观模型，可以只取平面内的轨道，它描述 17 个完全能带的最外层(或最高层). 这个模型包括两个完全填充的氧 p_{xy} 轨道和一半填充的铜 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. 图 2.6给出了这个“单胞”，这里取了 x，y 方向的键长相等，实方块和空圈表示 $Cu3d_{x^2-y^2}$ 及 O 的位置，其在位能分别是 ε_d 和 ε_p. $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道定位在 1，3 和 2，4；t_{pd}^{ij} 表示 Cu 和 O 间的跳迁积分，t_{pp}^{ij} 是氧间的直接跳迁. 点阵常数 $a=2r_1$.

对应着的紧束缚模型哈密顿可以写成

$$H_{3bd}^0=\varepsilon_d\sum_{i,\sigma}d_{i,\sigma}^{\dagger}d_{i,\sigma}+\varepsilon_p\sum_{i,\sigma}p_{i,\sigma}^{\dagger}p_{i,\sigma}$$
$$+\sum_{\langle ij\rangle\sigma}t_{pd}^{ij}(d_{i,\sigma}^{\dagger}p_{j,\sigma}+\text{h.c.})$$
$$+\sum_{\langle ij\rangle\sigma}t_{pp}^{ij}(p_{i,\sigma}^{\dagger}p_{j,\sigma}+\text{h.c.}),\qquad(2.1)$$

前两项对角标 i 的求和遍及 Cu 和 O 的点阵位，$\langle i,j\rangle$ 表示最近邻的成对的点阵位. σ 表示自旋. 原则上说，这个模型包括 3 个能带 5

个电子，更常用的是取$Cu3d^{10}2O2p^6$组态作为CuO_2平面对应的希尔伯特(Hilbert)空间的真空. 因此，H^0_{3bd}常常是按这种空穴观点，即只有一个Cu空穴，这样，$d_{i\sigma}$，$d^{\dagger}_{i\sigma}$和$p_{i\sigma}$，$p^{\dagger}_{i\sigma}$分别是在CuO_2平面点阵上湮灭和产生$Cu3d_{x^2-y^2}$和$O2p_{xy}$空穴的算符. 电荷转移能隙Δ表示的是氧和铜的在位能级之差$\Delta=\varepsilon_p-\varepsilon_d$. 按空穴观点Δ是正的. 轨道对称性意味着要在跳迁积分t^{ij}_{pd}，t^{ij}_{pp}上加上相位因子

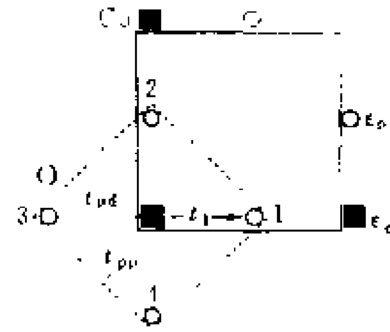


图 2.6 三带模型CuO_2平面的单胞（实线边界）及CuO_4平板区（虚线边界）

$$
\begin{aligned}
t^{0j}_{pd} &= \phi^j t_{pd}, \quad \phi^1=\phi^2=-1, \quad \phi^3=\phi^4=1, \\
t^{ij}_{pp} &= \psi^{ij} t_{pp}, \quad \psi^{12}=\psi^{34}=-1, \psi^{23}=\psi^{41}=1,
\end{aligned}
\tag{2.2}
$$

这里t^{0j}_{pd}中的0表示在图2.6中虚线限定的平板中心的铜，1，2，3，4是周围的四个氧位. LDA能带计算与这个紧束缚模型拟合得很成功[2.7,2.8]. 另有更复杂的参数化方案进行拟合的[2.9,2.3,2.10,2.2]，就不在这里详述了.

2.5.2 三带模型

在(2.1)式中，丢失掉的关键要素是Cu3d波函数中已隐含的强库仑相互作用[2.11,2.12]. 在高温超导研究初期就有人提出来将未掺杂“母化合物”的绝缘基态与莫特(Mott)-Hubbard绝缘体相联系的方案[2.11]. 这种思想激励出巨大的研究热情，后来集中到研究Emery模型上[2.12~2.16]. Emery模型是一个三带模型，是通常的Hubbard模型的三带形式[2.17~2.19]：

$$
\begin{aligned}
H_{3bd} = H^0_{3bd} &+ U_d\sum_i n^d_{i\uparrow} n^d_{i\downarrow} \\
&+ U_p\sum_i n^p_{i\uparrow} n^p_{i\downarrow} + U_{pd}\sum_{\langle ij\rangle} n^p_i n^d_j,
\end{aligned}
\tag{2.3}
$$

式中 $n_{i\sigma}^{d}=d_{i\sigma}^{\dagger}d_{i\sigma}$和 $n_{i\sigma}^{p}=p_{i\sigma}^{\dagger}p_{i\sigma}$分别是 Cu3d 和 O2p 空穴密度. σ 表示自旋. $n_{i}^{dp}=\sum_{\sigma}n_{i\sigma}^{dp}$. 在位置 i 处 U_{d} 和 U_{p} 是在位铜和氧的 Hubbard 排斥能,U_{pd}表示铜氧间的相互作用. 后面将要说明各种谱测量中有利于这个模型的实验证据. 由于 Cu3d 壳(轨道)相对地较小的空间分布. 在(2.3)式中在位库仑 U_{d} 是主要项. 在空穴观点中,(2.3)式的 U_{d},U_{p} 和 U_{pd}描述的是排斥作用. 因此当 U_{d} 的有限大小时,将抑制 $Cu3d^{9}\rightarrow 3d^{8}$的涨落,减少了 Cu^{3+}的存在.

三带模型(2.3)式的各种可能的基态,可以根据 Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)方案进行分类[2.21],见图2.7[2.20](a)~(c). 这个图是按电子观点显示的,不是按空穴观点,即横轴向右方向能量升高. 对于未掺杂情形,假设 $t_{pc},t_{pp}\ll\Delta$,并取 $U_{p}=U_{pd}=0$,会遇到三种情况:

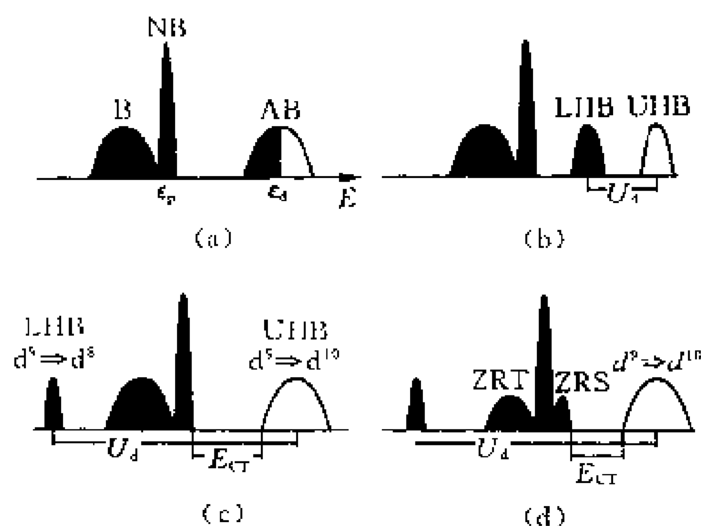


图2.7 过渡金属化合物单粒子谱的 Zaanen-Sawatzky-Allen 分类示意图. (a) 金属; (b) 莫特(Mott)-Hubbard 绝缘体; (c) 电荷转移绝缘体; (d) 有 Zhang-Rice 单重态——三重态分裂的电荷转移绝缘体,阴影区是占据态. (N)[A]B 为(非)[反]成键态; L(U)HB 为下(上) Hubbard 带; ZRS 为单重态; ZRT 为三重态; E_{CT}为重整化电荷转移隙; E 为能量

(1) 一个 d 类型的金属，当 $U_d=0$时，就是前面能带论中讨论的，对应于 LDA 情形.

(2) 莫特(Mott)-Hubbard 绝缘体，当 t_{pp}，$t_{pd}\ll U_d\ll\Delta$.

(3) 电荷转移绝缘体(CTI)，当 t_{pp}，$t_{pd}\ll\Delta\ll U_d$.

在第三种情形中，电荷转移隙处在最高填充了的氧态(带)和所谓的上 Hubbard 带 $Cu3d^{10}$之间. 后面我们将给出支持铜氧化物是属于电荷转移绝缘体的实验证据. 并且还要对哈密顿(2.3)式的模型参数作较详细的讨论. 在那里，会给出一组较适当的参数，它们是 $\Delta=3.5$eV，$t_{pd}=1.3$eV，$t_{pp}=0.65$eV，$U_d=8.8$eV. $U_p=5.0$eV 和 $U_{pd}=0$.

图2.8[2.9]中给出了铜氧化物与其他过渡金属化合物在 ZSA 分类方案中参数区域的比较.

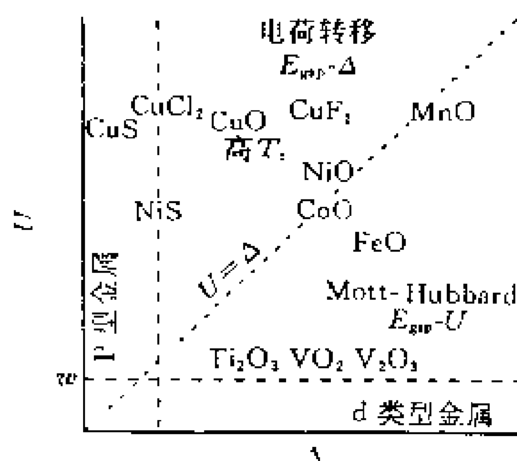


图2.8　铜氧化物与其他过渡金属化合物按 ZSA 分类进行比较的示意图. W 和 w 分别表示裸的3d 带宽和2p 带宽，$E_{gap}=E_{CT}$(图2.7中的)

未掺杂母化合物的反铁磁性是铜自旋超交换的直接后果[2.22]. 对于每单胞中铜上单空穴及 CTI 情形，可以用幺正变换描述这个超交换. 这个变换是将三带 Hubbard 模型(2.3)式映射到二维海森伯模型[2.23,2.15]

$$H=J_c\sum_{\langle ij\rangle}\left(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j-\frac{1}{4}n_i^d n_j^d\right),\tag{2.4}$$

式中 S_i 指铜自旋算符，$\langle ij\rangle$遍及 Cu 位的全部最近邻对，J_c是交换耦合常数. 至最低的非 0 阶[2.23,2.15]有

$$J_c=\left(\frac{4t_{pd}^4}{\Delta^2}\right)\left(\frac{1}{U_d}+\frac{2}{(2\Delta+U_p)}\right),\tag{2.5}$$

$J_{a}\approx 0.15\,\mathrm{eV}$. 这个值与自旋波刚度测量[2.24,2.25]及双磁波子喇曼散射的结果是符合的[2.26~2.29].

2.5.3 单带的 Hubbard 模型和 t-J 模型

图2.7(c)所示的CTI情形，当有空穴掺入时，按常规能带论，似乎应形成主要为氧成分的空穴带，阴影部分减少. Zhang-Rice 作的论证[2.30]与此不同. 他们指出，由于 Cu-O 间的共价结合，掺入的空穴与 $Cu3d^9$ 空穴形成单重态，就是所谓的 Zhang-Rice 单重态(ZRS)，结果示于图2.7(d)中，第一个空穴态是从氧带分离出来的、处在CT(电荷转移)隙中的单重态.

对单带 Hubbard 模型(以下简称 Hubbard 模型)最初的热情来自两方面. 一是 ZRS 和 $Cu3d^{10}$ 态按单胞独立地简并的，并且被一个电荷隙隔开. 因此它们可以模拟半满有效 Hubbard 模型绝缘态的下 Hubbard 带和上 Hubbard 带.

$$\begin{aligned} H = &-t\sum_{\langle ij\rangle\sigma}^{nn}(C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}+\mathrm{h.c.}) \\ &-t'\sum_{\langle ij\rangle\sigma}^{nnn}(C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}+\mathrm{h.c.})+U\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}, \end{aligned} \tag{2.6}$$

式中 $C_{i\sigma}^{\dagger}$ 是二维有效正方点阵 i 位处自旋为 σ 的费米算符. $n_{i\sigma}=C_{i\sigma}^{\dagger}C_{i\sigma}$是自旋 σ 的密度. Hubbard 排斥 U 的大小必须是与 CT 隙 Δ 可比较. 以便能描写铜氧化物中的情况. 除了通常的最近邻跳迁积分 t，还包含了次最近邻跳迁积分 t'. 角标 nn 和 nnn 表示最近邻对和次最近邻对. 将限制密度泛涵计算的结果和这个哈密顿(2.6)式对应时，发现应该包含 t' 项. 对于 La_2CuO_4 拟合的参数为[2.31,2.32]: $t=430\,\mathrm{meV}$, $t'=-70\,\mathrm{meV}$, $U=5.4\,\mathrm{eV}$. 对于 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$的能带结构计算表明，CuO 链态及顶角氧态与平面轨道的杂化有明显的作用. 事实上，实验发现的相对于无相互作用的费米面转动了 45°与此有关. 拟合的参数为：$t'/t\approx 0.45$, $t=0.48\,\mathrm{eV}$, t 与三带模型参数的联系为[2.30,2.23,2.33~2.37]

$$t_{pd}^2/\Delta \approx (1.3^2/3.5)\ \text{eV} \approx 0.48\ \text{eV},$$
$$U/4t \approx 3\ \text{eV}.$$

为了定量地讨论 ZRS，考虑图2.6中由虚线圈成的 CuO_4平面配置. 与 Cu 耦合的仅是完全对称性组合Γ的氧：

$$p_{B\sigma}^{\dagger}=\frac{1}{2}\sum_{i}\phi^{i}p_{i\sigma}^{\dagger}.$$

另外三个氧算符是非成键的氧：$p_{NB\alpha\sigma}^{\dagger}$在半满态，假设Cu位有自旋向下的空穴. 为了"探测"如图2.7所示的占据态，如果在 PES 实验中，需要"产生"一个空穴，比如自旋向上的空穴，这导致了与 Cu 位空穴耦合的四个氧态的双空穴问题. 除了纯 Cu 位的双空穴 $|d_{j\uparrow}^{\dagger}d_{j\downarrow}^{\dagger}\rangle$和纯氧位双空穴$|p_{B\uparrow}^{\dagger}p_{B\downarrow}^{\dagger}\rangle$外. 这有 Cu，O 单重态和三重态的组合：

$$|ST\rangle=(|p_{B\uparrow}^{\dagger}d_{j\downarrow}^{\dagger}\rangle\pm|d_{j\uparrow}^{\dagger}p_{B\downarrow}^{\dagger}\rangle)/2.$$

其他两个空穴态是非成键氧类型的，即$|p_{NB\alpha\uparrow}^{\dagger}d_{j\downarrow}^{\dagger}\rangle$. 在这个子空间中，将(2.3)式对角化，可以发现，在 CTI 相关的能量区域，双空穴的基态主要是单重态，即 ZRS. 双空穴的第一激发态主要是氧的非成键态. 当取 $t_{pd}\ll\Delta, U_d, U_p$ 以及 $t_{pp}=U_{pd}=0$，ZRS 与氧非成键态件的能量分裂为

$$E_{ZRS}-E_{NB}=-8t_{pd}^2\left(\frac{1}{U_p+\Delta}+\frac{1}{U_d-\Delta}\right)+\frac{4t_{pd}^2}{\Delta}+\cdots. \quad (2.7)$$

它量度图2.7(d)中 ZRS 态与氧价带区域间的距离. 将其他的态略掉，ZRS 态可以看成是一个有效无自旋空穴，在一个无双占据的子空间、二维正方 Cu 格点中运动的态. 这个想法引出了所谓的t-J模型. 它可以从(2.6)式中的强关联极限即 $U/t\to\infty$得到(并且取 $t'=0$). 通过正则变换[2-28,2-39]，有

$$\begin{aligned}H_{t\text{-}J}=&-t\sum_{\langle ij\rangle\sigma}(\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}\hat{C}_{j\sigma}+\text{h.c.})+J\sum_{\langle ij\rangle}\left(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j-\frac{n_in_j}{4}\right)\\&-\frac{t^2}{U}\sum_{\langle ijk\rangle\sigma}(\hat{C}_{k\sigma}^{\dagger}n_{j-\sigma}\hat{C}_{i\sigma}-\hat{C}_{k\sigma}^{\dagger}\hat{C}_{j-\sigma}^{\dagger}\hat{C}_{j\sigma}\hat{C}_{i\sigma}+\text{h.c.}),\end{aligned}$$

(2.8)

式中 S_i 是自旋1/2算符. 交换耦合常数 J 由 $J=4t^2/U$ 给出. 因为 $t_{pd}^2/U\ll\Delta$ 以及 $U\approx\Delta$, 人们有 $J\approx 4t_{pd}^2/\Delta^3$, 它与(2.5)式取 $U_d\gg\Delta$ 及 $U_p\ll\Delta$ 时是一致的. 三重算符 $\langle ijk\rangle$ 表示三格位跳迁项, i, k 是 j 的最近邻. 所谓的 Hubbard 算符 $\tilde{C}_{i\sigma}^{\dagger}=C_{i\sigma}^{\dagger}(1-n_{i-\sigma})$, 是在不包含双占据的希尔伯特空间中的湮灭(产生)算符. 仅有不多的研究考虑了这种三格位项[2.40]. 大部分工作是略去它们的. 应该注意, 三带 Hubbard 模型经严格的正则变换, 而成为单带 Hubbard 模型或 t-J 模型. 但这一工作尚未完成[2.23,2.33,2.41~2.44,2.31,2.35]. 事实上, 不同模型的低能物理内涵的等价性问题, 仍是存在疑问的. ZRS 态与对应的三重态在布里渊区边界附近有混合, 可以使得元激发既有自旋又有电荷. 关于这个问题仍存在着分歧[2.45,2.16]. 也有人断言[2.14,2.15,2.35]在原始三带模型中若忽略 $Cu3d_{3z^2-r^2}$ 态, 在映射为单带时, 会出现新的问题[2.35].

2.5.4 自旋费米子模型

因为三带 Hubbard 模型与周期安德森(Anderson)模型相似, 经由施瑞弗-沃尔夫(Schrieffer-Wolf)变换, 可以有另一条化简哈密顿的方法. 当取 $t_{pd}/\Delta\ll 1$ 极限, Cu 电荷涨落可以被积分掉, 得到严格类似近藤(Kondo)哈密顿的模型[2.23,2.46,2.47]

$$
\begin{aligned}
H_{SF} = &\sum_{\langle jj'\rangle\sigma} t^{jj'} C_{j\sigma}^{\dagger} C_{j'\sigma} + \sum_{\langle jj',i\rangle\alpha\beta} J_k^{jj',i} C_{j\alpha}^{\dagger} C_{j'\beta}\, \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}\cdot \boldsymbol{S}_i \\
&+ J_H \sum_{\langle ii'\rangle} \boldsymbol{S}_i\cdot \boldsymbol{S}_{i'},
\end{aligned}
\tag{2.9}
$$

$i(j)$ 表示 Cu(O)位. $C_{j\sigma}(C_{j\sigma}^{\dagger})$ 是氧空穴湮灭(产生)算符. $\sigma_{\alpha\beta}$ 是泡利矩阵. S_i 表示 Cu 自旋算符. (2.9)式的动能部分既包含裸的直接氧间跳迁也包含一些有效的跳迁过程. 式中第二项描写一个非局域的近藤耦合. 这个耦合导致一种散射, 即 Cu 位近邻氧空穴的自旋反转散射. 最后一项是 Cu 自旋的海森伯(Heisenberg)哈密顿. 这个铜氧化物的自旋费米子模型与重费米子系统中的类似模型很

不相同.在那里,与铜氧化物中的氧带相对应的导带是半满的.而在铜氧化物超导体中这个带的填充正比于掺杂浓度.除了这个差别,近藤单重态与ZRS也有很大的相似性.

参 考 文 献

2.1 G. Shirane, Physica, B 197, (1994)158

2.2 L. F. Mattheis, Phys. Rev. Lett., 58, (1987)1026

2.3 W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys., 61, (1989)433

2.4 K. C. Hass In Solid Sate Physics, H. Ehrenreich, D. Turnbull, eds. Vol. 42(Academic Press, New York 1989) P213

2.5 J. Zaanen, O. Jepsen, O. Gunnarsson, A. T. Paxton, O. K. Anderson and A. Svane, Physica, C 153－155(1988)1636

2.6 K. Terakura, H. Ishida, K. T. Park, A. Yanase and N. Hamada, Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987)L512

2.7 P. Fulde, Electron Correlations in Molecules and Solids(Springer series in Solid state science, Vol. 100), Springer Berlin, 1991)

2.8 H. Eskes, Thesis, Univ. Groningen, 1992

2.9 L. F. Mattheis and D. R. Hamann, Phys. Rev., B 40(1989)2217

2.10 M. J. De Weert, D. A. Papaconstantopoulos and W. E. Pickett, Phys. Rev., B 39 (1989)4235

2.11 P. W. Anderson, Scienci 235(1987)1196; in Frontiers and Borderlines in Many Particle Physics, Varenna Lectures, July 1987, R. A. Broglia and J. R. Schrieffer, eds. (North-Holland, Amsterdam, 1988)

2.12 C. M. Varma, S. Schmitt-Rink and E. Abrahams, Solid State Commun., 62 (1987)681

2.13 V. J. Emery, Phys. Rev Lett., 58(1987)2794

2.14 V. J. Emery, G. Reiter, Phys. Rev., B38(1988)4547

2.15 V. J. Emery, G. Reiter, Phys. Rev., B38(1988)11938

2.16 V. J. Emery, G. Reiter, Phys. Rev., B41(1990)7274

2.17 M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett., 10(1963)159

2.18 J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London Ser., A 276(1963)238

2.19 J. Kanamori, Prog. Theor. Phys., 30(1963)275

2.20 P. Horsch and W. Stephan, in: Electronic Properties of High T_c Supercondu-

ctors, Kirchberg, Tyrol, 1992, H. Kuzmany, M. Mehring and J. Fink, eds, Springer Series in Solid state science, Vol. 113 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1993)351

2.21 J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev Lett. ,55(1985)418

2.22 P. W. Anderson, Phys. Rev. , 115(1959)2

2.23 J. Zaanen A. M. Oles, Phys. Rev. ,B37(1988)9423

2.24 R. J. Birgeneau and G. Shirman, in 参考文献[1.1]I 卷 p. 151

2.25 J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Burlet, J. N. Henry and G. Lapertot, Physica, B 169, (1991)58

2.26 P. E. Sulewski, P. A. Fleury, K. B. Lyons, S. W. Cheong and Z. Fisk, Phys. Rev. , B41(1990)225

2.27 S. Sugai, M. Sato, T. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Ito, H. Tagagi, S. Uchida, S. Hosoya, T. Kajitani and T. Fukuda, Phys. Rev. ,B42(1990)1045.

2.28 T. Arima, Preprint, 1993

2.29 K. B. Lyons, P. A. Fleury, R. R. Sulewski, in: Proc. NATO Adervanced Research Workshop on Dynamics of Magnetic Fluctuations in High Temperature Super conductors, G. Reiter, P. Horsch and G. Psaltakis, eds. (Plenum Press, New York, 1991)p. 159

2.30 F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. ,B37(1988)3759

2.31 M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schulter and D. R. Jennison, Phys. Rev. ,B 42 (1990)11068

2.32 M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes and M. Schluter, Phys. Rev. , B45(1992)10032

2.33 E. B. Stechel and D. R. Jennison, Phys. Rev. , B38(1988)4632

2.34 W. Brenig, K. W. Becker and P. Fulde, Z. Phys. ,B81(1990)165

2.35 H. Eskes G. A. Sawatzky, Phys. Rev. ,B44(1991)9656

2.36 P. Unger and P. Fulde, Phys. Rev. ,B47(1993)8947

2.37 P. Unger and P. Fulde, Phys. Rev. ,B48(1993)16607

2.38 K. A. Chao, J. Spalek and A. M. Oles, J. Phys. ,C 10(1977)L271

2.39 C. Gros, R. Joynt, T. M. Rice, Phys. Rev. ,B36(1987)381

2.40 K. V. Szczepanski, P. Horsch, W. Stephan and M. Zeigler, Phys. Rev. , B41 (1990)2017

2.41 F. Mila, Phys. Rev. ,B38(1988)11358

2.42 H. B Schuttler and A. J. Fedro, J. Less Common Met. ,149(1989)385

2.43 V. I. Belinicher and A. L. Chernyshev, Phys. Rev., B47(1993)390

2.44 V. I. Belinicher and A. L. Chernyshev, Preprint, HTc-update, Vol. 7, No. 20, Oct. 15, 1993

2.45 F. C. Zhang and T. M. Rice. Phys. Rev., B41(1990)7243

2.46 A. Muramatsu, R. Zeyher and D. Schmeltzer, Europhys. Lett., 7(1988)473

2.47 P. Prelovsek, Phys. Lett., A126(1988)287

第三章　正常态的反常特性与电子间的强关联 I：电荷关联

3.1　概　　述

1986 年在层状铜氧化物材料 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 中发现近 30 K 超导转变温度．自此，具有准钙钛矿结构的铜氧超导体处在了一个众多相关学科领域的中心位置．

经过十年的努力，制备高质量单晶的明显进展，大大地消除了早期多晶样品数据的某些不确定性．但是，尽管人们已付出了巨大的努力，目前，对于铜氧化物正常态性质的理解以及对超导态及配对作用的认识均是不完全的．

铜氧化物中载流子动力学的低维特性是与层状结构有关的．人们已认识到钙钛矿相关的电子自由度被限制在二维空间，即主要在 CuO_2 平面内．这点共识是基于对各成分组元的形式价态分析和各种输运测量的结果．无穷层空穴型和电子型化合物有近 90 K 的超导转变温度，更支持人们以单个 CuO_2 平面为基础建立超导电性图象的设想．

电子间的关联是描述铜氧化物中元激发的一个更深层次的要害问题．在这类材料中电子间的较强的关联来源于 Cu3d 态，这些态在铜氧平面中是局域化的．较强的关联明显地抑制了平面内的电荷涨落．铜氧钙钛矿结构允许通过掺杂连续地改变 CuO_2 面内的载流子浓度，给出了一个复杂的相图．反铁磁区，绝缘-金属转变区和超导区相互邻近，深刻地反应了高温超导电性可能与电子间强相互作用密不可分．

铜氧化物中低能电荷动力学和自旋动力学显现出许多特性，

不服从常规费米液体理论．最突出的是各种散射率和横截面随温度和频率变化的反常．人们采用了多种多样的模型来研究这些反常现象．模型中使用了非常规的参数．有的采用常规处理方法，如对角化技术和可能用来描述强关联电子系统是不适当的那些动力学方程．也有人提出一些奇异的方法，有解析的也有数值的，用来处理这个多体问题．也包括各式各样的奇异的量子基态．

初期在观测到大量反常行为的同时，也有一些性质乍一看似乎很“正常”．比如，角分辨光电子谱和德哈斯-范阿尔芬实验给出了金属性样品的费米面．而且，光电子谱识别出的有色散的单粒子态，似乎与密度泛函计算相近．实际上，数据已显示了明显的质量增强效应，它是局域化和强关联的反应．近期更精密的测量给出了十分清晰的非单电子图象的特征．

本章的目的是综述铜氧钙钛矿材料中电子关联的一些效应和有关概念．一方面我们集中注意于逐渐减小能量尺度时，电子相互作用扮演怎样的角色，即是说，从几个 eV 的库仑相互作用、0.1 eV 的自旋关联到 10 meV 范围的自旋涨落有关的相互作用效应．另一方面，当增加 CuO_2 平面内载流子浓度时，样品从反铁磁绝缘体变为金属，讨论掺杂对电荷动力学和自旋动力学的影响．并着重在正常态的性质．

安德森在 1986 年底就敏锐地注意到高温超导铜氧化物的这一本质特性，强调应从反铁磁绝缘体的母化合物为基础来认识并阐明高温超导铜氧化物的性质．随着实验研究的进展，越来越多的证据表明高温超导铜氧化物是个强关联电子体系，表现出了典型的强反铁磁关联．从概括实验结果的相图上可以看出，高温超导相处在一个中等载流子浓度的区域．与其相邻的低浓度区是反铁磁绝缘体，它是归属于电荷转移型的绝缘体；在另一端进入与其相邻的高浓度区，它们成为具有好金属性的不超导的材料．换句话说，高温超导体的正常态是近绝缘体的一种金属性不好的正常态，它们的电阻值较高，随温度变化仍为金属行为．它们的正常态与常规

超导体的正常态及普通金属的正常态相比较，表现出有许多反常行为，关于这方面我们将在后面介绍. 这里先对强关联问题作些补充. 强关联体系作为近单电子能带体系的对立物，有许多人不很熟悉. 所谓近单电子体系是指每个电子能量状态几乎与其他电子的占有状态无关，除了必须遵从泡利不相容原理——每一个空间本征轨道允许占据自旋相反的两个电子. 通常以哈特里-福克-斯莱特(Hartree-Fock-Slater)为代表的自洽场能带计算，忽略了的那部分相互作用，就称为关联作用(狭义的)，它根源于库仑相互作用. 一般来说，库仑作用强则关联作用也强. 在文献中有时也称库仑作用为(库仑)关联(作用)，它是相对于完全独立电子图象而言的. 对于许多金属、半导体，关联作用是很小的. 一种严格定量的表达方式是：$U \ll W$，此式被称为能带论的成立条件，这里 U 是库仑作用能，W 表示传导电子的能带宽度. 当这个条件不满足时，即 $U \geqslant W$，我们就说这个体系是强关联体系. 需要用 Hubbard 模型为代表的一些模型哈密顿量来研究. 对于最简单的两电子体系，其代表的能级见图 3.1(b)表示同一空间轨道放置这两个电子的情形. 两个电子的能量并不相同，其差表示两个电子间的库仑排斥能. 当

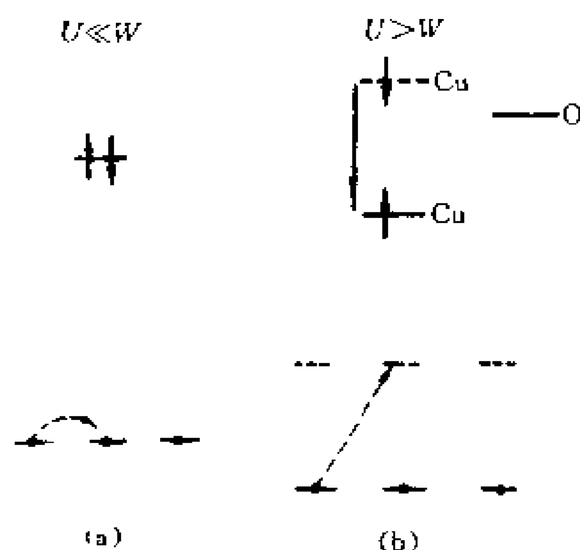


图 3.1 (a) 弱关联；(b) 强关联

轨道波函数的空间分布比较扩展时，库仑排斥能较小，可以忽略时就回到图 3.1(a)所示的单电子近似的情形．图 3.1 表示的是两个对立的图象，在定性分析问题时常常用到．用能带方法对强关联体系，如绝缘体 NiO，作计算研究时，出现与实验数据的系统偏差．计算的结果是没有能隙的金属性能带，费米能量处的态密度不为零．对绝缘体 $YBa_2Cu_3O_6$ 的能带计算有相似的结果．金属性的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的计算能带也与实验有较大偏差．说明这个高温超导体中的电子具有强关联的特征，从 Hubbard 模型出发，可以估算强关联参数的大小．找出 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中 Cu 和 O 离子的近似波函数，就可以直接计算出各有关参数．表 3.1 中给出了一些估算和计算的结果．U_{dd} 表示两个电子或空穴在 Cu3d 轨道上时的库仑排斥能，U_{pp} 表示两个电子或空穴在 O2p 轨道上时的库仑排斥能，U_{dp} 对应一个在 d 轨道，一个在 p 轨道上时的库仑排斥能．t 表示邻近离子位之间的跳迁能量，是和能带带宽有关的量．表中括弧内的量是计及了巡游载流子屏蔽效应的数据．它表明 $YBa_2Cu_3O_7$ 与 $YBa_2Cu_3O_6$ 相比，U 下降了许多，但仍属于 $U \geqslant W$ 的强关联区．关于关联参数，后面还要讨论．

表 3.1　Hubbard 模型的相关参数[3.2]

		U_d	U_p	U_{dp}	U_{pp}	Δ	t_{dp}	t_{pp}
Z. Shen	La_2CuO_4	5～6	0			0.3	2.3～2.4	
	$YBa_2Cu_3O_7$	6				0.5	2.5	
A. Fujimori	La_2CuO_4	5	0			0.4	1.9	
	$YBa_2Cu_3O_7$	5				0.5	2.3	
F. Mila	La_2CuO_4	10	0	0～1	0	4	−1.3	0.3
Hübbard	3d	20(10)	6(3)					
Schluter		9	6	2.5		1.5	1.5	
Emery-Hirsch		5～6	2～3	1～2		1	1.3～1.5	
Han et al.	La_2CuO_4	12(7)	8.7(4.1)	3.6(0.58)	3.0	1.6	1.3	0.5
	$YBa_2Cu_3O_7$	12(7)	8.3	3.4(0.55)	3.2	2.0	1.6	0.3

下面列出有关强关联的主要实验证据：

(1) 观测的紫外光电子发射谱与计算局域密度泛函能带之间的系统偏差，通常被认为是强关联体系的特征.

(2) 观测的 X 射线光电子谱中的卫星峰，伴随着一个双电子过程，是强关联体系的典型特征之一.

(3) 俄歇(Auger)谱中的双空穴能量漂移，也是强关联体系的典型特征之一.

(4) 母化合物中的自旋反铁磁关联，是强关联体系的典型表现之一.

(5) 对母化合物的掺杂，空穴很难出现在 2 价 Cu 离子位上，即观察不到 Cu 的 3 价正离子，空穴出现在氧位上，这是电荷转移型强关联体系的特征.

从上面列出的证据中可以看出. 各种电子谱测量是了解铜氧化物电子结构的关键技术. 还有光学测量、特别是喇曼(Raman)散射和光电导率(反射和透射)也提供了重要的补充的信息.

3.2 电 子 谱

本节综述一些基本的结论，它们是从电子谱实验中给出的. 这里将强调那些与单电子理论预言偏离的测量谱. 更详细的可参阅有关文献[3,1].

高温超导的发现吸引了不同研究领域的科学工作者，采用各种分析技术来探察这种材料的特性和机制. 许多能谱方法，包括 X 射线光电子谱(XPES)、紫外光电子谱(UPES)、电子能量损失谱(EELS)、X 射线吸收谱(XAS)、俄歇(Auger)电子能谱(AES)、扫描隧道电子显微镜(STM)等，特别适于研究电子结构(和振动特性). 获取的信息对理解高温超导反常特性是至关重要的.

各种电子谱可提供的信息有：各类高温超导材料的电子态分布及电子结构特征、各种离子的价态(如 Cu^{3+} 存在否?)、费米面附

近电子态的组分及对称性，电子态随温度和掺杂浓度的变化，特别是能给出典型的电子强关联特征等. 早期实验是在多晶样品上测量的，近期大单晶制备技术的改进，主要的实验都是在单晶上进行的，大大地增加了本征信息的确定性. 当然还有由于光电子逃逸深度（小于 5.0 nm）的原因，如何使测量反映体（bulk）特征，这一重要问题必须认真对待. 采用真空解理技术、识别表面污染等，提高了人们对测量结果的信任程度.

图 3.2 给出涉及芯态电子发射能谱的基本过程. 用已知能量

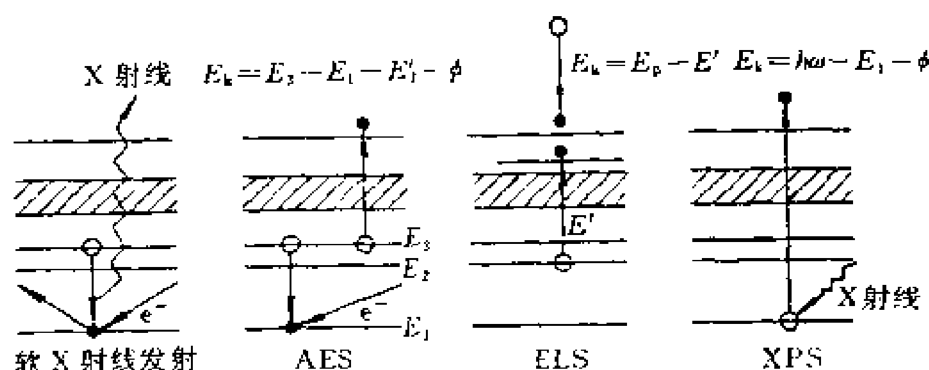


图 3.2 四种涉及内壳层能级发射谱的原理示意

为$\hbar\omega$①的光束照射样品，光子将它的全部能量交给原子（离子）中某电子壳层上的一个受束缚的电子，后者消耗一部分能量用来克服结合能，余下的作为它的动能而发射出去，成为光电子. 这些光电子的动能可由静电式（或静磁式）谱仪来测定. 考虑到样品和谱仪材料的功函数不同，并忽略一些次要因素，实验中所测光电子的动能可近似为

$$E_k = \hbar\omega - E_B - \phi, \tag{3.1}$$

式中 E_B 为电子的结合能，$\hbar\omega$是入射光子能量，E_k是光电子能量，ϕ是功函数. 入射光如为紫外光则得紫外光电子谱. 常用氦放电灯作

① $\hbar\omega$表示光量子能量. 因为在原子单位中$\hbar=1$，故文中常用 ω 表示能量，等同于$\hbar\omega$.

为光源(He Ⅰ: $\hbar\omega=21.22\,\mathrm{eV}$,He Ⅱ: $\hbar\omega=40.8\,\mathrm{eV}$). 由于紫外光只能电离结合能不大于紫外光子能量的外壳层能级,主要用于研究价电子结构. 采用 X 射线作为光源,就可以得到 XPES, X 射线源常采用 MgK_α 发射(约 1254 eV)和 AlK_α 发射(约 1486 eV). 或采用同步辐射连续可调光源,其强度大大增加,且可用偏振光. 通常对于每一个原子或分子轨道而言,在光电子能谱图上对应一个单峰. 当原子内壳层电子被移去以后,如果可能的终态数目大于 1,那末对应的光电子峰的个数也大于 1. 除主峰外还会出现所谓伴峰(卫星峰). 过渡金属有未填满的 d 壳层,稀土元素有未充满的 f 壳层. 当光电发射在内壳层形成一个空穴时,内壳层因发射出一个电子而留下的未成对电子同原来未充满壳层中未成对电子可能有多种耦合方式,图谱上将出现多重谱线. 根据多重分裂理论,多重谱线的相对强度应等于终态的统计权重. 这些研究可提供关于材料中电子结构的重要信息. 原子芯态电子的结合能受到核内电荷和核外电荷分布的影响,任何引起这些电荷分布发生变化的因素都有可能使原子内壳层电子的结合能产生变化. 由于原子处于不同的化学环境而引起的结合能位移称为化学位移;由于物理因素而引起的结合能位移称为物理位移,电子能谱图上的谱峰位置随之位移.

在电子谱中令人感兴趣的量是单粒子激发谱. 这个信息可以通过建立电子-空穴对或是俘获电子而获得. 这里不打算介绍测量技术的细节[3.3]. 有许多方法探测占据态和未占据态. 通常可分为角积分和角分辨的两大类. 俄歇(Auger)谱是双电子-空穴过程. 例如,角积分光电子谱(PES),它测量占据态,对于转移一个价带 $v_{k\sigma}$ 电子进入能量为 ε_k 的光电子态 $a_{k\sigma}$ 的横截面为

$$I \approx \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} |M(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q},\alpha)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}t}{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\mathrm{in}}t} \langle v^{+}_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\sigma}(t) a_{\boldsymbol{k}\sigma}(t) a^{+}_{\boldsymbol{k}\sigma}(t) v_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\sigma}(t) \rangle. \tag{3.2}$$

跳迁是由频率为 ω_{in} 波矢 $\boldsymbol{q}(\approx 0)$ 的入射光子诱导的,α 为极化(偏

振)方向，$M(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q},\alpha)$是电流顶角. 在角积分实验中要对动量 $\boldsymbol{k}$ 求和. 忽略顶角关联，可以将这个电流关联函数因式化为

$$
\begin{aligned}
I &\approx \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} |M(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q},\alpha)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}t}{2\pi} \mathrm{e}^{i(\omega_{\mathrm{in}}-\varepsilon_k-W_{\mathrm{A}})t} \langle v_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\sigma}^{\dagger}(t) v_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\sigma}(t) \rangle \\
&= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \Big[|M(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q},\alpha)|^2 |\langle N-1, l, -\boldsymbol{k} | v_{\boldsymbol{k}\sigma} | N, 0 \rangle|^2 \\
&\quad \times \delta(\omega_{\mathrm{in}} - \varepsilon_k - W_{\mathrm{A}} - E_l^{N-1} - E_0^N) \Big],
\end{aligned}
\tag{3.3}
$$

式中 W_{A} 是功函数，$E_l^{N-1}-E_0^N=\varepsilon_{l,\boldsymbol{k}}^{N-1}-\mu^{N-1}$包含了粒子系统的激发能 $\varepsilon_{l,\boldsymbol{k}}^{N-1}$和化学势 μ^{N-1}. 因而，可以获得 $N-1$ 粒子系统的能量分布(EDC). $M(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q},\alpha)$包含了选择定则和极化(偏振)依赖. 角分辨 PES(ARPES)，对应着(3.2)式放弃对 $\boldsymbol{k}$ 求和. 注意，光电子能量范围为 100 eV～1 keV 时，平均自由程范围为 0.5～3.0 nm. 这意味着在实验中要求较高的样品表面质量.

3.2.1 角积分光电子谱(PES)

(1) 库仑关联

占据在较高束缚能态的电子谱可以确定出在基态中 $\mathrm{Cu3d^8}$ 组态的相对丰量，以及对应于 $\mathrm{Cu3d^9}\rightarrow\mathrm{Cu3d^8}$ 跳迁的 $N\rightarrow N-1$ 粒子激发能. 这个能量相当于(2.3)式 Hubbard 哈密顿中的相互作用 U_{d}. 下面涉及到的有扩展光电子谱、芯电子 X 射线发射谱及俄歇电子谱.

扩展光电子谱用来研究费米能以下直至 10 eV 深束缚能的态及其对称性. O2p 和 Cu3d 的 PES 横截面随能量的变化，被用来确定谱中给定峰的轨道对称性. 其中，一种特殊技术：共振光电子谱 (REPES)，可以调节光子能量上好跨过 O2s→O2p 和 Cu3p→Cu3d 阈值，它们分别是 22 eV 和 74 eV. 出现所谓 Fano 共振效应，这是由于克斯特-克龙尼格 (Koster-Kronig) 衰变过程所致[3.4,3.5]. 图 3.3 给出一个典型结果，其中内插小图示出费米边区

域的谱[3.11]. 图 3.3 中的中心峰已分别在样品 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$[3.6], $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$[3.6~3.9], $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$[3.10,3.11] 及 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$[3.12] 中观察到. 图中所示为 Bi 系样品的结果. 在图 3.3 中还可以看出一个高束缚能的卫星峰, 大约在 −12.0 eV 处. 在光子能量为 74 eV 的曲线中这个位置强度的增加表明它对应着 $Cu3d^9 \to Cu3d^8$ 跃迁. 相似的 $Cu3d^8$ 终态能也已在 Y, La 系样品中观察到. Nd 系样品中这个卫星峰的能量位置在 −13.3 eV. 以三带 Hubbard 模型为依据, 从图中可以看出 U_d 比 Δ 大, 因为 $Cu3d^8$ 峰清晰地低于主价带区(O2p 为主), 这个主价带区的宽度是 4 eV. 图中未见到对应 $Cu3d^8 \to Cu3d^7$ 的跳迁. 说明 $Cu3d^8$ 组态在基态中含量极少. 将实验数据与团簇计算[3.6,3.13,2.35]及限制局域密度泛函计算[3.14,3.15]拟合, 得到的 U_d 值, 在 7.3 ~10 eV 范围.

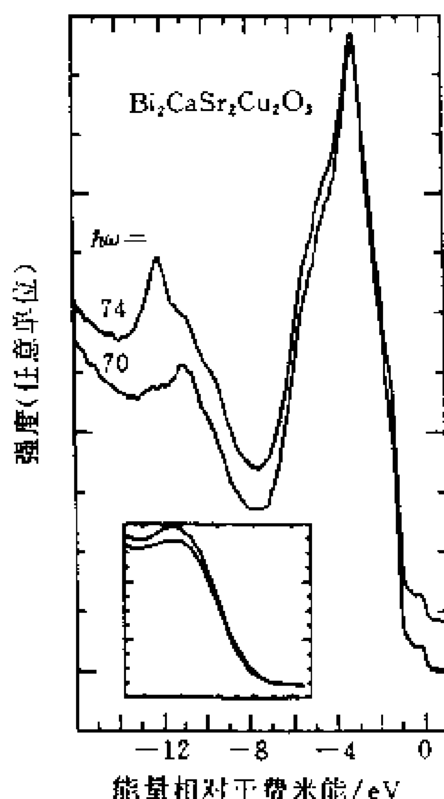


图 3.3 Bi 系(2212)Cu3p→Cu3d 共振阈值附近的价态谱

芯态 XPES 提供了关于局域库仑关联大小的附加信息. 在 Cu2p 阈值附近对 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$[3.6,3.16~3.17], $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$[3.6,3.17~3.18], $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$[3.19]样品作了实验. 图 3.4[3.16]中显示的是 La 系样品 $Cu2p_{3/2}$芯态 XPES 谱.

一般情形为卫星双峰结构. 它是由于 $Cu2p_{3/2} \to Cu2p_{1/2}$自旋轨道分裂, 在卫星峰之下 22 eV 处还有 $Cu2p_{1/2}$卫星峰(未在图中示出). 这里我们仅以 $Cu2p_{3/2}$相关问题进行讨论. 933 eV 峰已被认定为 $Cu2p_{3/2}3d^{10}L$ 终态, 这个态中有一个 $Cu2p_{3/2}$芯态空穴, Cu3d 是满壳层的, 另一个是 L 表示的氧位空穴. 它对应着初态 $Cu3d^{10}L$,

在光照下从芯态 $Cu2p_{3/2}$ 打出一个电子($Cu3d^{10}L$ 称为电荷转移态,表示 $Cu3d^9$ 上的空穴转移到了配位氧上). 终态 $Cu2p_{3/2}3d^{10}L$ 中有两个空穴. 一个在 Cu(芯态)上,另一个在氧上. 在不同离子上的这两个空穴之间的库仑排斥 U_{cd} 要弱于下面将讨论的在同一离子上两个空穴间的库仑排斥 U_d. 双峰中在 941 eV 处的卫星峰是由 $Cu2p_{3/2}3d^9$ 终态构成的. 这个在位双空穴的能量大于电荷转移态的能量,是与近自由电子的图象不一致的. 在 3d 过渡族金属化合物中,在位库仑排斥能 U_d 通常小于 U_{cd},其比率[3.20] $U_d/U_{cd} \approx 0.7$,从 U_{cd} 实验值推算出的 U_d 值约 6 eV,它略小于从扩展 XPES 得到的数值. 另外,在芯态 XPES 中未见 $Cu2p_{3/2}3d^8$ 卫星峰的信号,它的能量预期应出现在 $2U_{cd}+U_d$ 附近. 这样,与扩展 XPES 一样,我们可以说,在芯态 XPES 中也未发现 Cu^{3+} 离子态!

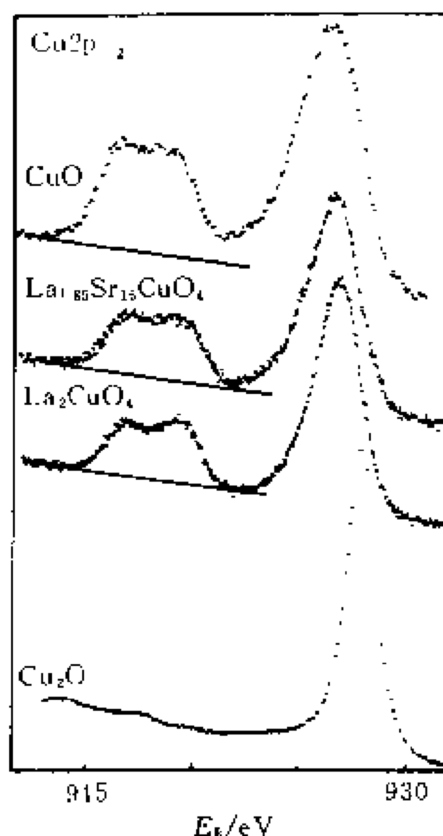


图 3.4 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x=0.00$, 0.15) $Cu2p_{3/2}$ 芯 XPS 谱,及与 CuO 和 CuO_2 谱的比较,E_B 为束缚能

俄歇谱(AES)可以给出电子关联的间接探测[3.18,3.21–3.23]. 在 AES 中价态电子向被激发了的芯态空穴转移,诱导了次级价电子发射,留下的是价带中的双空穴组态. 若粗略估算发射电子的动能,可以由下式给出:$E_k^{CVV}=E_c-2E_v-U$. 这里 E_c 和 E_v 分别表示芯态空穴和价带电子的束缚能. U 是价带中的关联能. CuL_3VV- 和 OK_1VV-APS 已在 Y 系 La 系样品上进行. 这里 L_3 和 K_1 表示 $Cu2p_{3/2}$ 芯空穴和 O1s 芯空穴. CuL_3VV-APS 中,从 $Cu2p_{3/2}3d^{10}L$,$Cu2p_{3/2}3d^9$ 初态多重态(跃迁)到 $Cu3d^8L$ 和 $Cu3d^7$ 终态组态. 获得

的俄歇谱因晶场分裂和 d^8-d^9L 终态混合而被展宽. CuL_3VV 峰距 Cu2p-XPES 边 13 eV. 考虑到 PES 的阶态宽度约 4 eV,得出的 $U_c \approx 5$ eV(这个值小于扩展 PES 和 XPES 得到的值).

(2) 低束缚能的占据态

人们对费米能 E_F 附近的态特别感兴趣,是因为它们主导着材料的电子性质. 这里讨论价带 PES 的结果. 图 3.5 中是 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ 单晶的价带的能谱分布. 包括固定几个光子能量下测量的结果. Cu3d 和 O2p 的 PES 横截面随能量而变化,可以用来区分这两个轨道的成分(杂化比率). O2p 是近费米能、2 eV 宽的峰 A 和 B 的主要成分. Cu3d 的大部分权重定位在 4 eV 的 D 峰中,

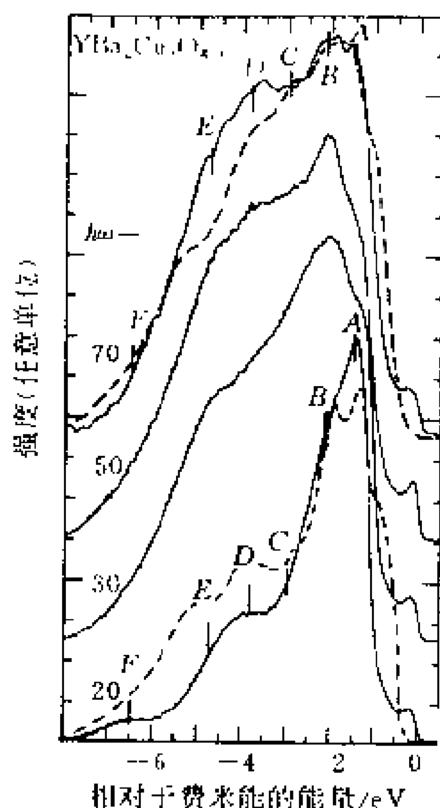


图 3.5 $YBa_2Cu_3O_x$ 的价带 PES(实线),与 LDA(虚线)的比较. 光子能量($\hbar\omega$以 eV 为单位). 虚线被左移. A～F 峰标记是参照 LDA 计算的

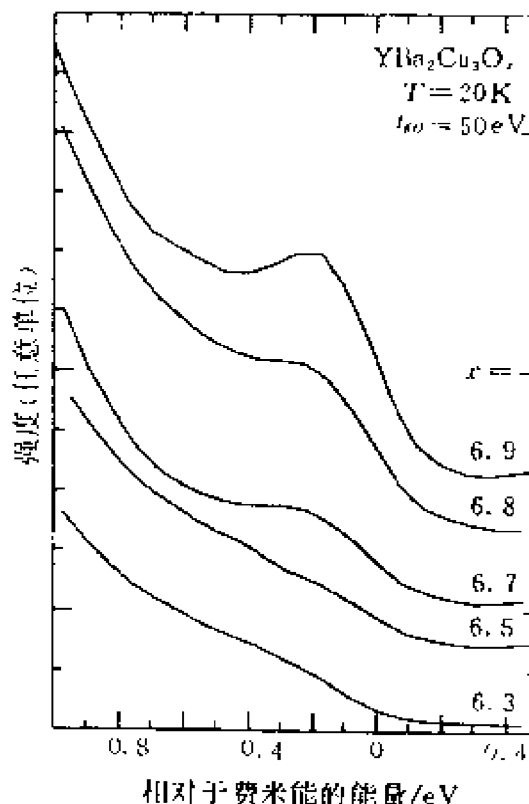


图 3.6 $YBa_2Cu_3O_x$PES 费米边,对不同的氧含量 x

并扩展至整个价带，在 71 eV 光子能量曲线中表现了明显的增强. 费米面处的态，主要成分是 O2p(70%～80%)，还有 Cu3d(20%～30%). 图 3.5 中的虚线表示 LDA 计算密度[3.24]，是左移 1 eV 后的结果，左移后才与实验基本符合. 与实验不同的是，LDA 预言，Cu3d 的最大峰比 O2p 的最大峰更接近费米能. 在 La 系中也有相似的歧离[3.25]，Cu3d 权重的这种不适当的定位，是由于在自洽单粒子理论[3.26]中电荷激发的屏蔽导致的，即弱化了库仑关联.

图 3.3 和 3.5[2.9,3.24]都可看出有清晰的费米边. 图 3.6[3.27]给出了 Y 系样品，这个金属特征的费米边随掺杂的变化. 这个态密度端部的成分，LDA 理论预言与实验不一致[3.28～3.30]，却可以用考虑了强关联的 Zhang-Rice[2.30]态给予定性的说明. 理论与 O2p 成分为主且与掺杂量有关的实验特征是一致的.

(3) 未占据的低能态

这里概述 BIS(Bremsstrahlungs Isochromate Spec.)和 IPES 的空态密度的实验结果. 当 BIS 的电子俘获能量窗口，从 X 射线区变为紫外区时，IPES 和 BIS 是等价的，都对表面敏感. 因此我们补充讨论 EELS 和软 X 射线吸收谱，这两种方法是对体性质敏感的，都已分别在 La[3.33]，Y[3.34]，Bi[3.35]系样品上获得了数据，显示了类似于 PES 随入射电子能量变化的特性，同样可以确定俘获电子态轨道的对称性（成分）[3.8,3.18,3.32]. 图 3.7[3.31]给出的是 IPES 在多晶体样品上的结果.

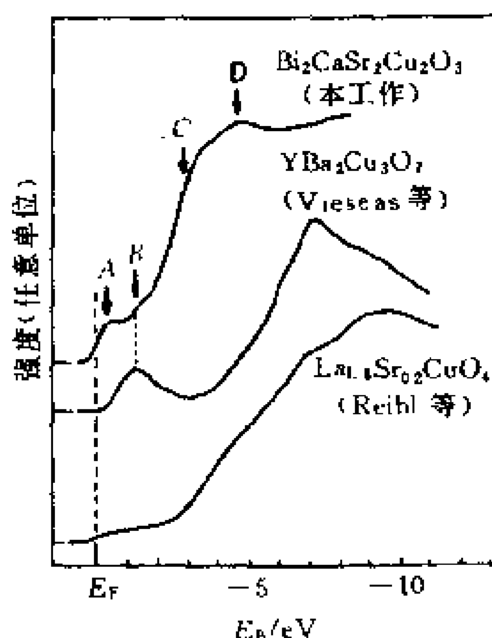


图 3.7 Bi_{2212}，Y_{1237}，$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ 的 IPES 谱. Bi 样品显示了费米边

Y，Bi 都观测到在 1.5 eV 附近的峰 B[3.31](相似的结果在 BIS 的 Y 样品中也发现了[3.18]). 这个峰主要是 $Cu3d^{10}$成分(La 系样品

由于其他原因而不出现).这个峰对应着三带模型中的上 Hubbard 带. B 峰的位置提供电荷转移能隙的量度.这个值与光电导[3.37~3.38]及 EELS 和 XAS 中的测量值是一致的.费米面处的态是以 O2p 为主的隙间态 A.仅在 Bi 样品中观测到清晰的费米边,虽然 La,Y 也是金属样品.这是因为 La,Y 样品在真空中丢失了表面氧.Bi 系样品不容易丢失表面氧,它的自然解理表面是未重构的表面[3.39,3.40].Bi 样品中较高能量的隆起(C,D)还用共振 IPES(即 REIPES)研究了[3.36].C 峰是 Bi6p 态,D 是 Ca3d 和 Sr4d 态.

下面补充讨论 EELS 和 XAS,如果使用能量大于 100 KeV,它们都可以探查样品深度约 100 nm 量级.将芯电子激发到空态上,从而也显现出未占据态的态密度及其对称性.主要的芯态能级是 O1s 和 $Cu2p_{2/3}$.两种实验提供了相同的信息.

图 3.8[3.41]给出的是 La 系 Nd 系(N 型)单晶样品的掺杂浓度

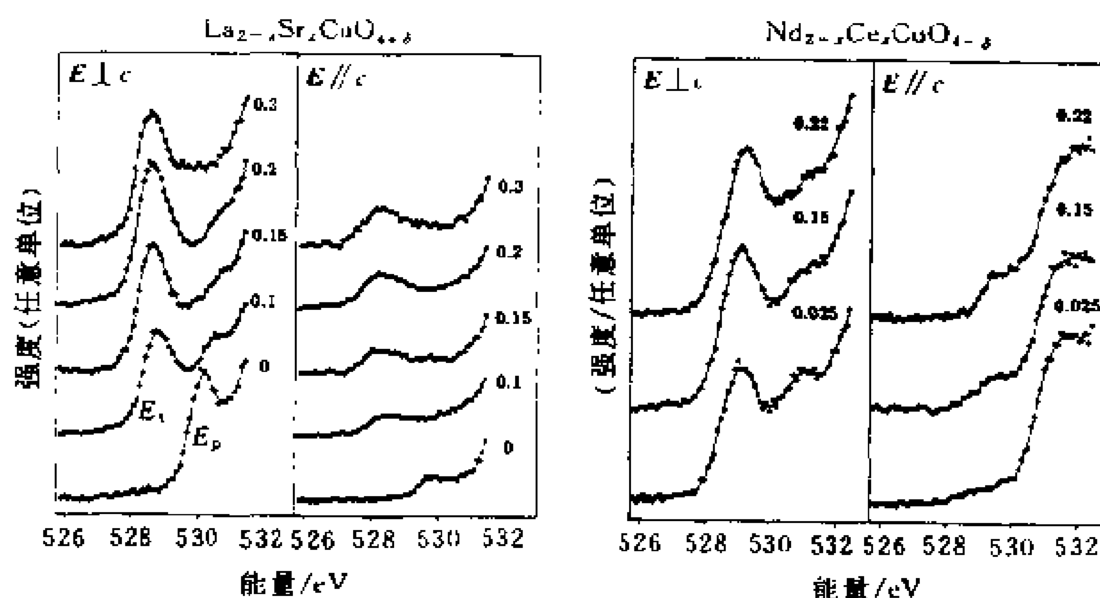


图 3.8 La 及 Nd 样品的极化敏感 O1s XAS 谱

和取向依赖的结果[3.41].由于偶极选择定则((3.2)式中的电流算符 M),仅允许 $s\to p_x$, $s\to p_y$,$s\to p_z$ 的跃迁,且依电场 E 是平行于

a 轴、b 轴还是 c 轴而定. 对于绝缘的样品 La_2CuO_4 (Nd_2CuO_4 (Nd_{214})), 当 $E \perp c$ 时, 仅仅出现所谓前置峰, 位置在 $E_p = 530\,eV$ 处. 没有对应于 O1s 阈值的峰 $E_t \approx 528.5\,eV$, 这个峰 E_t 是 CuO_2 平面氧空穴特有的. 绝缘样品中不存在氧空穴. 在金属样品中看到了这个峰, 前置峰弱化. 前置峰对应上 Hubbard 带 $Cu3d^{10}$. 在 La_2CuO_4 中激发能 $E_p - E_t = 1.7\,eV$ (在 Nd_2CuO_4 中仅为 $0.50\,eV$). 因为初态近似的表示为

$$|\psi_i\rangle = \alpha|Cu3d^9\rangle + \beta|Cu3d^{10}L\rangle,$$

前置峰强度实际上量度的是上 Hubbard 带中铜氧共价性的量度[3.42,3.43]. 在绝缘样品 La_2CuO_4 中这个量近似为 $|\beta|^2 \approx 0.1$. 图中的谱线可以看成是有利于电荷转移型图象的证据. 它们不能用 LDA 来说明. 再经过极化依赖分析, 表明上 Hubbard 带中包含有 12% $O2p_z$ 成分 (Nd_2CuO_4 和 Sm_2CuO_4 中分别为 3% 和 6%). 在 La_2CuO_4 中这个成分是顶角氧贡献的. 作为掺杂浓度 x 的函数 ($x \leqslant 0.15$), $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 谱中没有显现出前置峰 (及高能隆起部分) 的单电子型的刚带漂移. 根据单电子理论, 应出现整体的漂移, 因为费米能随载流子数改变而移动! 然而, 在 La 系样品中显现的是在 O1s 阈值峰处有新的态出现并随载流子数增加而增长. 相似的行为也出现在 Y 系、Bi 系等样品的 EELS 和 XAS 测量中[3.7,3.37,3.41~3.43,3.45~3.47]. 经过角分辨谱仪的分析, 可以确定在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 样品中这些新态主要是 $O2p_{xy}$ 成分并包含有约 8% 的 $O2p_z$[3.44]. 在电子型样品 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 中显示的谱, 与 PES 对占有态的测量不一致, 仍有许多未解决的问题, 不在这里详述. 最后补充一点, $Cu2p_{3/2}$ EELS 和 XAS 极化分析, 发现 $Cu3d_{3z^2-r^2}$ 权重与总的 Cu3d 权重的比率约为 (1%~5%)[3.41].

(4) 谱权重的转移

使用 EELS[3.43] 和 XAS[3.41,3.46] 进行成分分析, 显示出价带密度随掺杂浓度的增加而增长, 经过绝缘-金属转变点, 直到最佳浓度, 态密度的增长是连续的. 同时, 前置峰的权重在减少, 近似地相

当于价带强度增加量的一半. 图 3.9[3.43]是 La 系样品的 O1s EELS. 在 $x\approx0.06$ 附近发生绝缘-金属转变. 前置峰在 $x\geqslant0.3$ 附近消失. 这个谱图可以用谱权重跨过电荷转移隙的转移加以说明. 与常规半导体发生的情形不同，图3.9表明的是在铜氧化物低能激发中存在电子关联. 不考虑较高能量的态，总的空穴数可以表示为

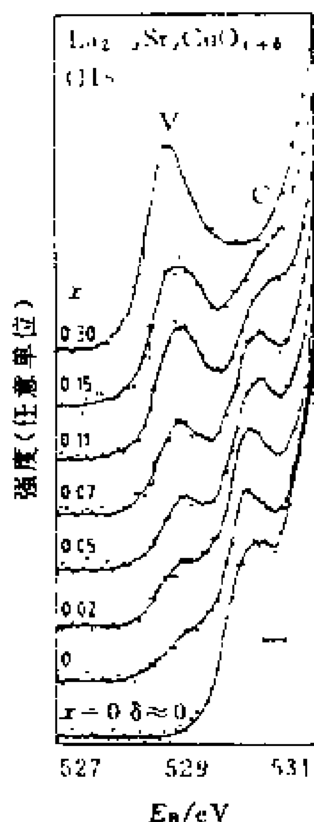


图 3.9 La 系样品的 O1s EELS 谱，$0\leqslant x\leqslant0.3$，反常的权重转移. 虚线是 O1s 阈值. $\delta\approx0, 0.015, x=0$，右下角短横表示能量分辨率(0.4 eV)

$$\int_V d\omega A_p(\omega,x) + \left[\int_C d\omega A_p(\omega,x) - \int_C d\omega A_p(\omega,0)\right] = x, \quad (3.4)$$

式中 $A_p(\omega,x)$是在掺杂浓度为 x 时，单粒子谱函数的粒子部分. V 表示价带边外的新态，C 表示与导带态有关. 因为式中方括号内的项随掺杂量 x 线性减少，人们得到

$$\int_V d\omega A_p(\omega,x) = \alpha x, \quad \alpha > 1. \quad (3.5)$$

这个结果与无相互作用粒子图象不一致. 单粒子图象预言 $\alpha=1$. 如前面已指出的，这个谱权重可用 Zhang-Rice 态及 $Cu3d^{10}$(上 Hubbard 带)来说明[3.48~3.50,2.28]. 在这模型中，$\alpha\approx2$，与实验数据相吻合.

3.2.2 角分辨光电子谱(ARPES)

(1) 关于费米液体

铜氧化物大量出人意料的电子性质，促使人们时常问这样一个问题：这个电子系统是费米液体吗? ARPES 首先从一个特殊的方面研究并回答这个问题：有费米面存在吗? 如果存在，它包围的体积是多大? 常规费米液体有费米面存在. 而且基于微扰论 Luttinger 定理[3.51]证明了，自由电子费米面包围的体积，在有相互作

用时仍保持不变. 在高温超导铜氧化物样品上 ARPES 直接可测量到 CuO_2 平面相关的色散关系. 假设跃迁进入光电子态的电子,保持平行于表面的动量分量 $\boldsymbol{k}_{/\!/}$ 是不变的. 波矢的关系式可写为

$$\boldsymbol{k}_{/\!/}=[2m(\omega_{u}-\epsilon_{N-1,l,k}+\mu_{N-1}-W_{A})]^{1/2}\sin\theta, \quad (3.6)$$

式中 θ 是出射电子的取向极化角. 基于铜氧化物的二维结构特性,当解理面为 CuO_2 平面时,沿 c 轴方向动量 $\boldsymbol{k}_{\perp}$ 通常不再考虑. 给定光子能量后,改变出射的 Euler 角 ϕ 和 θ,获取足够的数据,就可以绘出平面费米几何. 最近高分辨 ARPES 和 ARIPES 已得到了 Y, Bi, Nd 样品的费米面[3.52-3.57]. 图 3.10[3.52,3.58]中给出了 Bi 系样品($T_c=79\,K$)的测量费米面和 LDA 计算结果的对照[3.58,3.59]. 测量

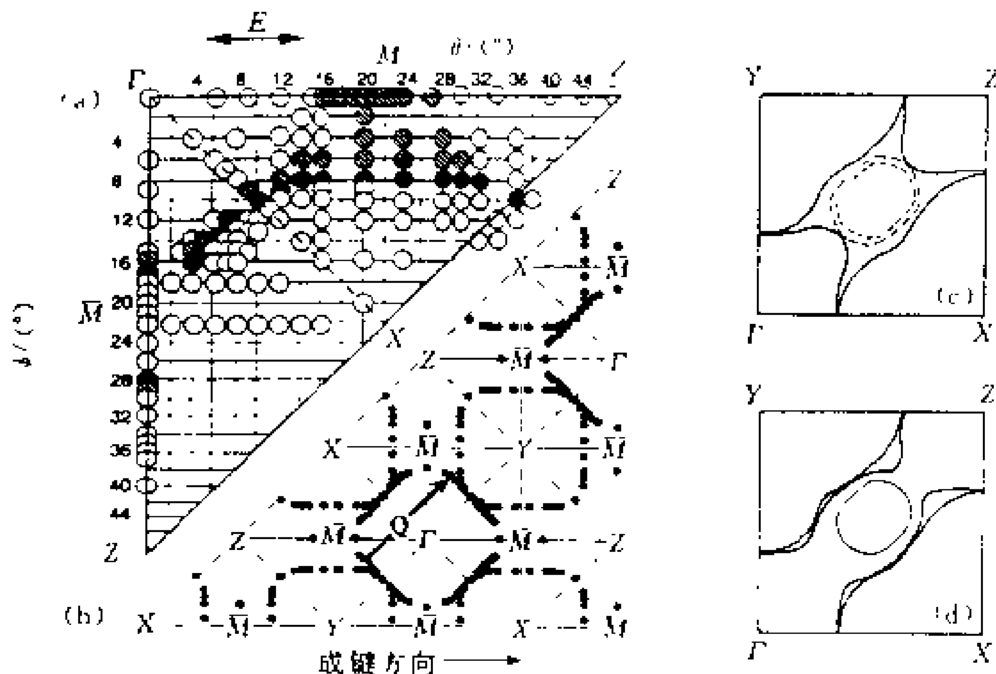


图 3.10 (a) Bi2212 ARPES 费米面. 实圈对应费米面,即占据-非占据的跨越. 圈中指明与费米能不可分辨的能带区域. 圈的大小表示分辨率;(b) 按(a)中的实圈,经对称操作得出的实验费米面. $Q\approx(\pi,\pi)$ 是蜂巢状(Nesting)矢量. ϕ 和 θ 是发射角;(c) 示意 LDA 费米面,不包含 BiO 带(虚线);(d) 包含 BiO 带[3.52-3.58].

显示的是由两片组成的大费米面，它们对应 Bi_{2212} 样品的两个 CuO_2 的耦合. 大费米面是指它包围的体积正比于空穴数 $1+x$(或电子数 $1-x$)，而不是比例于 x(此情形称为小费米面). 测量的费米面与 LDA 计算不一致之处是未测到理论预言的 BiO 电子包. 仅当去掉 BiO 带时，才有大致的符合. 另外，费米面处的有效质量明显的大于 LDA 给出的曲率倒数. Bi_{2212} 样品沿 Γ—Y 方向质量增强因子[3.60,3.61] $m(\mathrm{EXP})/m(\mathrm{LDA})\approx 2\sim 5$. 这也是关联效应的反映. 一个能带结构随 x 系统变化的测量，已在 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_3$ 样品上用 ARPES 作了研究[3.62]. 它们完全不能用单电子的刚带漂移来说明. ARPES 谱对能量是敏感的，低能束缚态随 x 的变化有明显的再分布.

(2) 准粒子寿命

原则上说，ARPES 和 ARIPES 分别测量空穴和粒子区段的单粒子谱函数 $A(\boldsymbol{k},\omega)$，

$$A(\boldsymbol{k},\omega) = -(1/\pi)\mathrm{Im}\left[1\Big/\left(\omega-\varepsilon_k-\sum(\boldsymbol{k},\omega)\right)\right]. \quad (3.7)$$

因此在跨越费米能处的 ARPES 峰的外形，可以用来获取单粒子自能 $\mathrm{Im}\sum(\boldsymbol{k}_\mathrm{F}\omega)$ 的虚部的信息. 在常规(三维)费米液体理论中预言

$$\mathrm{Im}\sum(\boldsymbol{k}_\mathrm{F},\omega)\propto\omega^2,\qquad \omega\ll E_\mathrm{F},\quad \omega\gg T. \quad (3.8)$$

在二维情形中，低能区[3.63]

$$\mathrm{Im}\sum(\boldsymbol{k},\omega)\propto\omega^2\ln|\omega|. \quad (3.9)$$

对 Y 和 Bi 系的谱线线形的分析[3.64~3.66]，可以断言，沿 Γ—Y 方向，有

$$\mathrm{Im}\sum(\boldsymbol{k}_\mathrm{F},\omega)\propto\omega \quad (3.10)$$

的线性关系，而不是 ω^2 关系，见图 3.11[3.62]，这是与边缘(Marginal)费米液体理论中的猜想相一致的. 也可以认为是有效的二维行为，因为 $\omega^2\ln|\omega|$ 在一个很宽的能量区域有近似的 ω 展

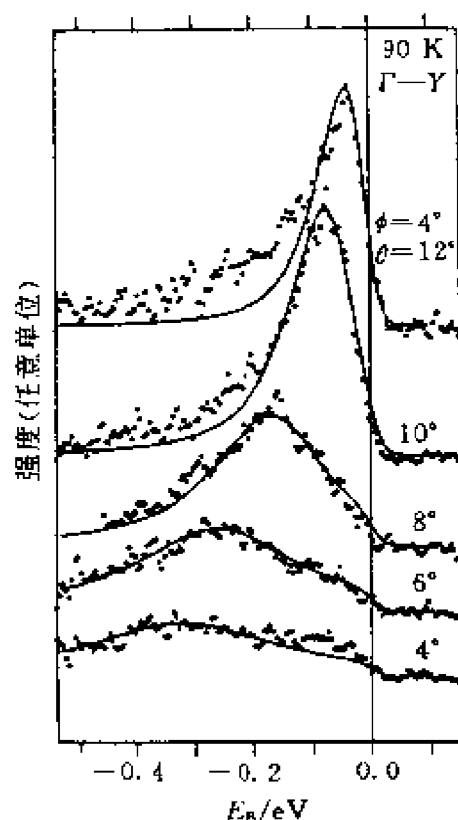


图 3.11　Bi_{2212}ARPES 沿 Γ—Y 方向的线形分析. 实线表示单粒子自能在 MFL 行为假设下的拟合[3.62]

开的线性关系. 上述及各种其他的分析或拟合,都是存在疑问的. 因为,ARPES 数据在费米面处有较大的不确定性,是由于较大的背景引起的. 人们期待着改进仪器,有更高的分辨本领.

3.2.3　多带模型的关联参数

因为进入描述铜氧化物模型中的参数大都直接与电子谱有关. 虽然人们选用的模型都是较简单的,但与数据的拟合却是不容易的. 模型越复杂,提取可信的参数越困难. 依据不同的理论,采用不同的方法,会给出不同的结果. 表 3.2 对几种有代表性的方法及其结果,作一个小结,概述获得的模型参数,似乎是必要的.

表 3.2　CuO_2 平面 Cu 和 O 轨道的模型参数(单位:eV)

参数	Constr.-LDA[3.68]	Constr. LDA[2.31]	Lanczos[2.35]	Lanczos[3.69]	QMC[3.73]
ϵ_{p_σ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ϵ_{p_π}	−1.21				
ϵ_{a_z}	−1.46				
$\epsilon_{d_{3z^2-r^2}}$	−2.87				
$\epsilon_{d_{x^2-y^2}}$	−3.51	−3.60	−3.5(−3.75—…−2.75)	−3.255	−5.68
$t_{d_{x^2-y^2},p_\sigma}$	1.47	1.30	1.30	0.966	1.42
$t_{d_{3z^2-r^2},p_\sigma}$	0.50		0.75		
$t_{d_{xy,yz,xz},p_\sigma}$			0.70		
$t_{d_{3z^2-r^2},a_z}$	0.82				
t_{p_σ,p_σ}	0.61	0.65	$t_{pp}\approx0.65$	$t_{pp}\approx0.395$	0.00
t_{p_σ,p_π}	0.39		$t_{pp}=(pp\pi-pp\sigma)/2$	$t_{pp}=(pp\pi-pp\sigma)/2$	
t_{p_σ,a_z}	0.33				
t_{p_π,p_π}	0.29				
$t^{(2)}_{p_\sigma,p_\sigma}$	0.05				
$t^{(2)}_{p_\pi,p_\pi}$	0.02				
$U_{d_{x^2-y^2}}$	8.96	10.5	$8.80=A+4B+3C$	8.5	8.52
$U_{d_{3z^2-r^2}}$			Racah $A=6.5$ $B=0.15$ $C=0.58$		
$U_{d_{x^2-y^2},d_{3z^2-r^2}}$	6.58		$6.48=A+C-4B$		
U_{p_σ}	4.19	4.00	$\approx6.0=F_0+0.16F_2$	4.1	0.00
U_{p_π}			Slater $F_0=5.0$ $F_2=6.0$		
U_{p_σ,p_π}	$2.54U_{a_z}$	3.67			

续表

参数	Constr.-LDA[3.68]	Constr.-LDA[2.31]	Lanczos[2.35]	Lanczos[3.69]	QMC[3.73]
$U_{p,d}$	0.52	1.20	0.0(<1.0)		0(<0.5)
$U_{a,d}$	0.18				
$K_{d_{x^2-y^2},d_{3z^2-r^2}}$	1.19		$1.18=C+4B$		
K_{p_σ,p_π}	0.83				
$K_{p_\sigma,d_{x^2-y^2}}$		−0.18			
$K^{(1)}_{p_\sigma,p_\sigma}$		−0.04			

（1）第一性原理限制密度泛函方法[3.11,3.15,2.31,3.67,3.68]

在这个方法中，明显地限制特殊轨道的占据数，来处理关联效应、将计算的等能面和单粒子激发能谱与模型哈密顿量比较，从而得到跳跃积分和相互作用参数．表 3．2 中第 2 列和第 3 列就是取自这类方法．第 2 列列出的参数，是对 La_2CuO_4 用八带 Hubbard 模型作限制组态相互作用的计算而得到的．在这个计算中，包含了 $d_{x^2-y^2}$、$d_{3z^2-r^2}$、2 个 p_σ、2 个 p_π、2 个 a_z 轨道．a_z 表示顶角氧轨道，它们形成有 $Cud_{3z^2-r^2}$特征的 σ 轨道．这列中各矩阵元符号表示的意义是明白的．$t^{(2)}$项的下脚标是表示与第二近邻间的跳跃积分．$\bar{U}(i\alpha,i\beta)$和 $K(i\alpha,i\beta)$表示的是在位的(on site)不同轨道间($\alpha\neq\beta$)的直接参数和交换参数．在单重态和三重态中，它们与空穴排斥相关，关系式为

$$\bar{U}^{s=0}(i\alpha,i\beta)=U(i\alpha,i\beta)+K(i\alpha,i\beta),$$

和

$$\bar{U}^{s=1}(i\alpha,i\beta)=-U(i\alpha,i\beta)-K(i\alpha,i\beta).$$

在这个轨道集合中，位内(intra siter)库仑排斥与参数 $\bar{U}(i\alpha,i\beta)$和 $K(i\alpha,i\beta)$相关，关系式为

$$U(i\alpha)=U(i\beta)=\bar{U}(i\alpha,i\beta)+2K(i\alpha,i\beta).$$

第 3 列给出的限制 LDA 参数是用的标准三带模型．但包含了 2 个额外的最近邻交换积分 $K_{p_\sigma,d_{x^2-y^2}}$和 $K^{(1)}_{p_\sigma,p_\sigma}$．然而，从表中看出，它们

的贡献是小的.

属于这类的还有用离子波函数出发直接计算各种参数的结果[3.2].

(2) 单粒子谱及其拟合方法

第二类获取模型参数的方法是将哈密顿的精确的单粒子谱与电子谱的数据比较[3.13,2.25,3.69]. 单粒子谱是在小团簇上使用Lanczos算法[3.70,3.71]得到的. 表3.2第4列给出了两类团簇Cu_2O_7和Cu_2O_8的结果[3.13]. 计入了铜位上的完全的d^8交换多重态. 在D_{4h}对称情形,这个对称破缺进入单态和3个三重态不可约表示. 全部有关的铜在位相互作用可以表示为3个Racar参数A,B,C. 氧位库仑和交换作用可以表示为斯莱特(Slater)积分F_0,F_1. 最近邻Cu3d-O2p杂化矩阵元表示成斯莱特-克斯特(Slater-Koster)参数[3.72]$pp\pi$和$pp\sigma$. 与上述研究不同,第5列的谱数据使用了简单的三带Hubbard模型. 仅仅包含平面$d_{x^2-y^2}$和两个$p\sigma$轨道. 并取$U_{pd}=0$. 由于基函数较少,可以计算较大的团簇Cu_4O_{13}.

(3) 量子蒙特卡罗方法

第三种方法主要是用量子蒙特卡罗(QMC)方法,在较大团簇上利用三带模型给出的结果[3.73~3.76]. 团簇可以大到10×10个单胞. 对于PES,BIS,ARPES,ARIPES谱及局域磁矩$\langle S_z^2\rangle$的分析,得出的一组数据列于表3.2第6列中. 计算时假设了$t_{pp}=U_p=U_{pd}=0$.

3.3 光学性质

3.3.1 电子喇曼散射

当光($\hbar\omega$)入射到系统中,除了透射、反射外,都伴随有部分光被系统散射. 其中,与ω_0不同频率的$\omega_0\pm\omega_{k_1}$,$\omega_0\pm\omega_{k_2}$,…的散射辐射就是喇曼散射. 频率改变的原因是入射光与散射系统进行了能量交换,系统发生了介于振动能级、转动能级、电子能级之间的跃

迁.喇曼谱已被证明了是一个研究铜氧化物元激发的不可缺少的工具[3.77,3.80].喇曼散射中激活的声子被用来完备地研究Y系[3.78~3.81]及其他高温超导化合物中布里渊区中心(Γ)相关的晶格振动.除了振动自由度外,Y系中如带间跃迁类型的电子激发[3.82]、La系中的晶场激发[3.83]等,很早就令人们感兴趣.特别是当温度降至超导转变温度以下,电子谱中打开的能隙,更是被详细地进行了研究[3.83~3.87].关于能隙Δ的数据,很早就出现在文献中.

这里强调的是动力学自旋关联及电荷关联,研究强局域库仑关联的影响.对磁性自由度的喇曼散射,是中子散射的重要补充.中子散射给出局域信息,喇曼散射主要探察布里渊区中心.正常态中仍有许多问题未解决,包括非常规低频标度、喇曼连续谱等,这些效应可能联系到奇异的集体激发.

需要指出,红外光谱和喇曼光谱是互相补充的,不仅在研究振动问题中如此,在光电导中也提供了极重要的反常的电子激发的信息.这个问题放在后边介绍.

在光散射中感兴趣的量是喇曼张量和激发态谱.光与电子系统相互作用可看为小扰动.在光子存在时,哈密顿是

$$
\begin{aligned}
H_A = H_{A=0} &- \mathrm{e}\sum_{q,\alpha} j_q^\alpha A_{-q}^\alpha \\
&+ \frac{\mathrm{e}^2}{2}\sum_{q_1+q_2,\alpha,\beta} \tau_{q_1+q_2}^{\alpha\beta} A_{-q}^\alpha A_{-q_2}^\beta + \cdots,
\end{aligned}
\tag{3.11}
$$

式中A_q^α是含时间的张量势的第α分量,q为波矢.在典型的喇曼实验中光的波长比晶格常数大很多,即满足$|q|a\ll 1$,a表示晶格常数.当给定特殊的单粒子色散关系ε_k,电流分量j_q^α和质量张量倒数$\tau_{q_1+q_2}^{\alpha\beta}$可以表示为

$$
\begin{aligned}
j_q^\alpha &= \sum_{k,\sigma} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k_\alpha} C_{k+q/2,\sigma}^\dagger C_{k-q/2,\sigma}; \\
\tau_q^{\alpha\beta} &= \sum_{k,\sigma} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} C_{k-q/2,\sigma}^\dagger C_{k-q/2,\sigma}.
\end{aligned}
\tag{3.12}
$$

值得指出，对于非抛物型单粒子色散关系，$\tau_q^{\alpha\beta}$不等于电子密度算符[3.88,3.89]，因此一般来说不是守恒量.

喇曼横截面是根据费米的黄金定则得出的. 它们与入射光子能量(ω_i)、初态($|i\rangle,\epsilon_i$)和出射光子能量(ω_f)、终态($|f\rangle,\epsilon_f$)有关. 能量和动量转移分别为 $\omega=\omega_i-\omega_f$，$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f$ 的跃迁，非弹性散射率是

$$
\begin{aligned}
R(\boldsymbol{q},\omega) &= \frac{2\pi e^4}{\Omega\sqrt{\omega_i\omega_f}}\sum_{i,f}\frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}|\langle f|\hat{M}|i\rangle|^2\delta(\epsilon_i-\epsilon_f-\omega) \\
&= C(\omega_i,\omega_f)[1+n(\omega)]\chi''_{\hat{M}\hat{M}}(\omega),
\end{aligned}
\tag{3.13}
$$

式中 Z 是配分函数，$\beta=1/T$. 前置因子是与接下来的讨论无关的，将其归入到函数 $C(\omega_i,\omega_f)$中. $\hat{M}$ 是喇曼散射算符，它是个二秩张量，意味着散射几何扮演重要角色. 其次，使用涨落耗散理论，并将散射强度表示成为通常的玻色函数和动力学 $\hat{M}$ 极化率的虚部的乘积. $\hat{M}$ 由下式给出

$$
\begin{aligned}
\langle f|\hat{M}|i\rangle &= \sum_{\alpha,\beta} e_i^{\alpha}\bar{e}_f^{\beta}\langle f|\frac{1}{2}\tau_q^{\alpha\beta}+\hat{M}_R^{\alpha\beta}|i\rangle, \\
\langle f|\hat{M}_R^{\alpha\beta}|i\rangle &= \sum_{\nu}\left[\frac{\langle f|j_{k,f}^{\beta}|\nu\rangle\langle\nu|j_{-ki}^{\alpha}|i\rangle}{\epsilon_\nu-\epsilon_i-\omega_i}+\frac{\langle f|j_{-ki}^{\alpha}|\nu\rangle\langle\nu|j_{kf}^{\beta}|i\rangle}{\epsilon_\nu-\epsilon_i+\omega_f}\right],
\end{aligned}
\tag{3.14}
$$

这里 e_i^{α} 和$\bar{e}_f^{\beta}$ 分别是入射光、出射光的极化强度. 称为共振算符的$\hat{M}_R^{\alpha\beta}$的表示式中的两项是分别来自直接散射和交换散射的概率. 为了下面的目的，定义出最一般的、常用的几种散射几何：A_{1g}，B_{1g}和B_{2g}，见图3.12. 在图中我们已采用了属于 D_{4h}正坐交点群的符号[3.88~3.90]（忽略了存在的、但较小的正交畸变）. 坐标轴对应着 Cu-O 键方向.

(1) 喇曼连续谱

电子喇曼散射中的一个主要的尚未解决的问题是在喇曼谱中(除了低频端几个离散的声子谱外)，无特征峰的很强的背景谱.

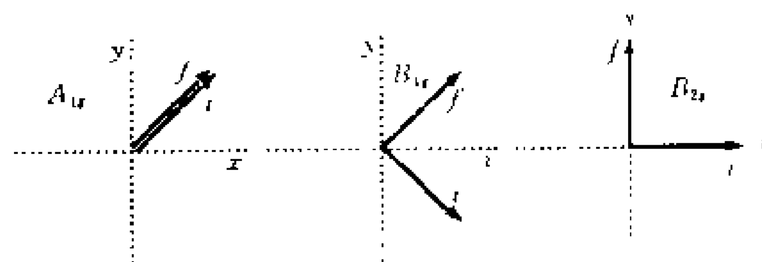


图3.12　在 D_{4h} 对称下的 A_{1g}、B_{1g} 和 B_{2g} 的喇曼散射几何. x, y 轴对应 CuO 键方向

它们出现在所有铜氧化物的喇曼谱中、在所有的散射几何中[3.91~3.94]、在各个掺杂浓度区域中，从反铁磁绝缘体直到过掺杂的非超导浓度区，都能观察到. 这个连续谱覆盖了很宽的频率区，从0一直延续到1.25 eV（10000 cm^{-1}）. 在 Y 系样品系列中，分别有 $T_c=0, 60, 90$ K[3.95~3.97]，这个连续谱作为掺杂浓度的函数，总背景强度显现出仅有很小的变化. 随温度的变化，在低温端未显现按玻色因子给出的标度行为，似乎是被反常的"冻结"，呈现能隙状的跌落，表现出是电子喇曼散射的特征.

背景谱的微观根源，目前尚不十分清楚. 它是建立新理论所必需面对的主要实验反常事实之一. 在微观物理图象尚未建立的情况下，好的唯象模型往往给人们以重要的启迪.

按照涨落耗散理论，表征喇曼散射强度的结构因子 $S(\omega)$ 和相应的响应函数 $\chi''(\omega)$ 的虚部满足关系

$$S(\omega) \propto \chi''(\omega)(1 - e^{-\hbar\omega/k_BT})^{-1}. \tag{3.15}$$

由于上式中包括的玻色函数因子 $(1-e^{-\hbar\omega/k_BT})^{-1}$ 在大 ω ($\hbar\omega \gg k_BT$) 和小 ω ($\hbar\omega \ll k_BT$) 的极限分别等于1和 $k_BT/\hbar\omega$，在高温超导氧化物中观察到的常数喇曼连续谱，即 $S(\omega)$ 是常数，要求响应函数 $\chi''(\omega)$ 具有下面的渐近行为

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &\propto \omega/T, \qquad \hbar\omega \gg k_BT, \\ \chi''(\omega) &\propto 常数, \qquad \hbar\omega \ll k_BT. \end{aligned} \tag{3.16}$$

按文献[3.98]给出的 Y 样品结果，见图3.13，$\chi''(\omega)$ 随温度变化完

全符合上式的渐近行为.

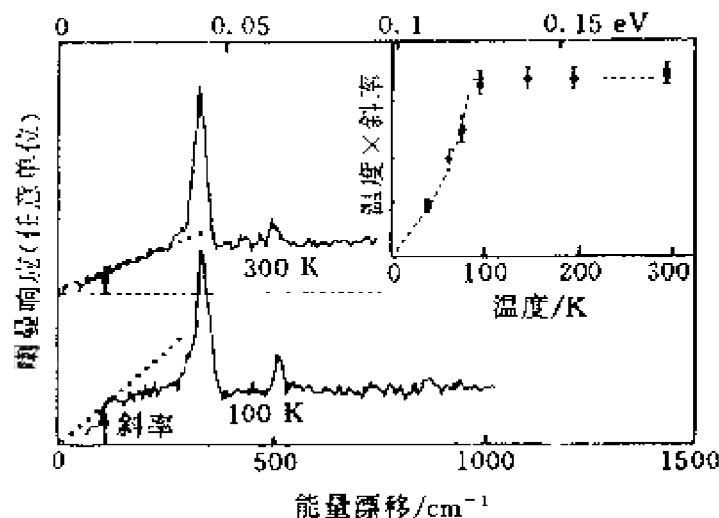


图3.13 $YBa_2Cu_3O_7$金属态($T>T_c$)的特征电荷动力学.在喇曼散射中的宽的电子激发谱,能量高到1 eV甚至更高.除了来自声子的锐峰外,没有特征峰.上下两条曲线分别在300 K和100 K下获得的.能量低于k_BT,谱随ω趋向零而线性减少到零.内插图显示斜率正比于$1/T$,当$T>T_c$[3.98]

如果唯象地引入散射弛豫率$\Gamma=\hbar\tau$,τ表示准粒子寿命,则有$\chi''(\omega)$的简单表达[3.99]

$$\chi''(\omega)\propto\hbar\omega\Gamma/((\hbar\omega)^2+\Gamma^2). \tag{3.17}$$

为使$\chi''(\omega)$有(3.16)式的渐近行为,Γ应选择为

$$\Gamma(\omega,T)=\max(k_BT,\hbar\omega). \tag{3.18}$$

值得强调的是,对Γ的要求与后面光电导的讨论有相似之处.用一个唯象的散射率能同时解释中红外频率区光电导和电子喇曼散射谱的两种反常行为,表明这两种反常有相同的起因.而且在零频率极限,与正常态直流电阻率的结果也十分符合.事实上,MFL理论就是在这种响应函数形式的激励下提出的,这个理论能解释更多的反常实验事实.然而,近期研究表明,上述关于喇曼谱渐近行为的分析,对B_{1g}几何是不成立的.有人报导在Bi_{2212}样品上,低频

连续谱对所有几何均不存在温度的标度行为. 可以说，涉及喇曼连续谱的问题，仍是十分不清楚的，仍需更多的工作来加以澄清.

高温超导氧化物的喇曼光谱的另一个重要特征是某些声子峰谱线的不对称 Fano 线型. 它们被认为是分立的声子谱线与连续电子背景谱强耦合的结果. 不在这里赘述.

(2) 双磁波子喇曼散射

所有被称为高温超导母化合物的铜氧化物反铁磁绝缘体均显示出能量量级为0.1 eV、与电子相关的高强度喇曼谱[2.26~2.29]. 图3.14[3.90]给出的是 La_2CuO_4的结果.

这个高强度谱是由于局域的、双自旋反转散射过程，这种散射在常规反铁磁体中，如 K_2NiF_4，已为人们所熟知. 它们与铜氧化物的主要不同之点在于在 K_2NiF_4中 Ni 的自旋是1[3.100~3.102]，而在 CuO_2平面中，未掺杂时是 Cu 处自旋1/2反铁磁体. 这个差别导致在 CuO_2中基态量子涨落明显的增强，因而谱线线形展宽. 双自旋反转散射过程在微观上对应着共振散射算符 $\langle f|M_R^{\sigma}|i\rangle$. 过程的物理图象示于图3.15中. 在半满情形，入射光子激发 $Cu3d^9$空穴至一个 O2p 轨道上. 这个自旋向上的空穴与另一个 Cu 位上的自旋直接交换. 最终，一个自旋向下的 O2p 空穴返回到初

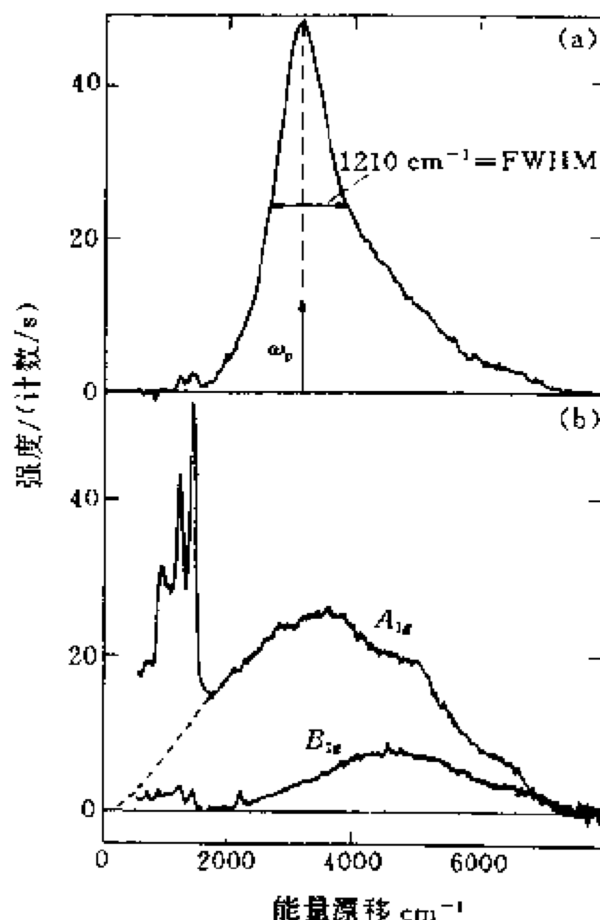


图3.14 $La_2CuO_4B_{1g}$，$A_{1g}B_{2g}$双磁波子喇曼散射、入射光波长488 nm

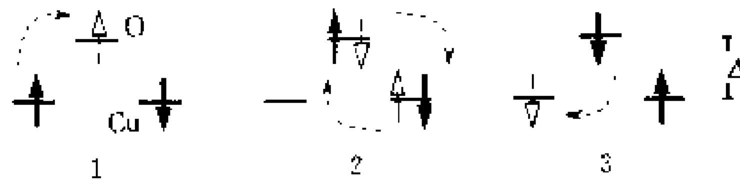


图3.15　CuO_2平面中双磁波子喇曼散射过程的中间步骤. 短横表示 Cu 和 O 的能级(空穴图象), 间隔为电荷转移隙 Δ. 虚线箭头表示从初自旋组态(实)到终自旋组态(空)的跳迁/交换过程

始的 Cu 位上. 不管中间的过程, 对于 Cu 位系统而言, 发生了的是双自旋反转(在喇曼散射中也称为是 Fleury 算子对应的过程). Felury 算子是

$$H_R = \sum_{l,m,\alpha,\beta} (E_l^\alpha \sigma_{l,m}^\alpha)(E_l^\beta \sigma_{l,m}^\beta) \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m, \tag{3.19}$$

l,m 取遍全部的位置对, E_l^α, E_l^β 是初态和终态的光场分量, $\sigma_{l,m}$是连接位置 lm 的单位矢量. 有几点请注意:

(i) 只保留最近邻项, H_R 仅当 A_{1g}和 B_{1g}几何对称时才不为零. 而且, 因为 $H_R^{A_{1g}}$ 与海森伯模型哈密顿算符对易; 故 A_{1g}散射观察不到. 因此, A_{1g}, B_{2g}强度的出现可理解为 H_R 中次最近邻和长程项的贡献. 然而, 相对来说 A_{1g}沟道有较大的谱权量, 不能用次近邻交换积分的大小给予说明. 目前仍是一个谜[3.103].

(ii) H_R 造成强的局域化过程, 磁波子间的相互作用是重要的. 因此(3.13)式 $\delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \omega)$函数并不能表示联合磁波子态密度. 事实上, 使用自旋波理论, 对于自旋1/2系统, 峰的位置是在 $\omega_{max} \approx 2.7J'$[3.100,3.104~3.105]而不是在$4J$ 处. 后者是由卷积双磁波子态密度预言的. 而且, 如果超出自旋波理论的量子效应被考虑在内的话, J' 与 J 是不同的[3.106,3.90].

(iii) 从图3.14可以明显看出, 谱的线形是左右不对称的. 这是由于存在多磁波子激发, 使之出现一个拖至$8J$ 的高能尾部[2.27].

(iv) 反铁磁化合物中线形的低阶矩分别与哈森伯模型级数展开以及自旋波理论作比较[3.107]，产生出的 J 的数值列于表3.3中. 它们与中子散射的结果是一致的. 然而，考虑高阶

表3.3 从双磁波子喇曼散射中得到的 Cu 自旋超交换耦合常数 J[2.27,2.29,3.107]

Compound	J
La_2CuO_4	0.126 eV[2.29]
Nd_2CuO_4	0.107 eV[2.29]
Sm_2CuO_4	0.109 eV[2.29]
$YBa_2Cu_3O_6$	0.125 eV[2.27], 0.150 eV[3.107]

矩即考虑谱的完全线形，似乎与海森伯模型不一致[3.108~3.109]，如图3.15所示. 自旋逆转散射包括一个中间态，涉及到电荷转移能 Δ. 因此，双磁波子强度预期应经历共振增强. 由于(3.14)式中 $M_R^{\alpha\beta}$ 中分母项，当入射光的频率跨越电荷转移能隙阈值时，共振发生. 事实上，这个现象已在 $YBa_2Cu_3O_{6.1}$样品中观察到. 然而，当与介电函数中的光学能隙比较时，这里有一个较高的启动(onset)频率. 这是由于激发效应造成的.

当掺杂后，如 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$样品中 $x\neq0$，见图3.16，随掺杂量的增加，双磁波子峰逐步展宽，并弛豫进入背景谱. 峰的位置仅有向低频的小移动[2.29,3.38,3.110]. 这个移动和中子散射给出的且与掺杂有关的自旋波刚度是不能相比的. 因为喇曼散射仅是一个局域探测，对于长程磁关联是不敏感的. 因此，喇曼散射和中子散射信息是互补的. 中子散射放在下章介绍.

图3.16给出了 Y 系样品 B_{1g}双磁波子峰的强度，它随 x 的增加而迅速减少. $x>0.5$，实际上已观察不到谱权重. 这是与早期报道的不一致[3.111,3.112]. 谱权重迅速被抑制是一个令人感兴趣的尚未解决的问题. 它可能与双磁波子散射过程中的中间电荷转移态数量的减少有关. 它和光电导中观察到的谱权重从电荷转移隙之上向德鲁得(Drude)峰转移是一致的. 还有别的猜测就不一一介绍了.

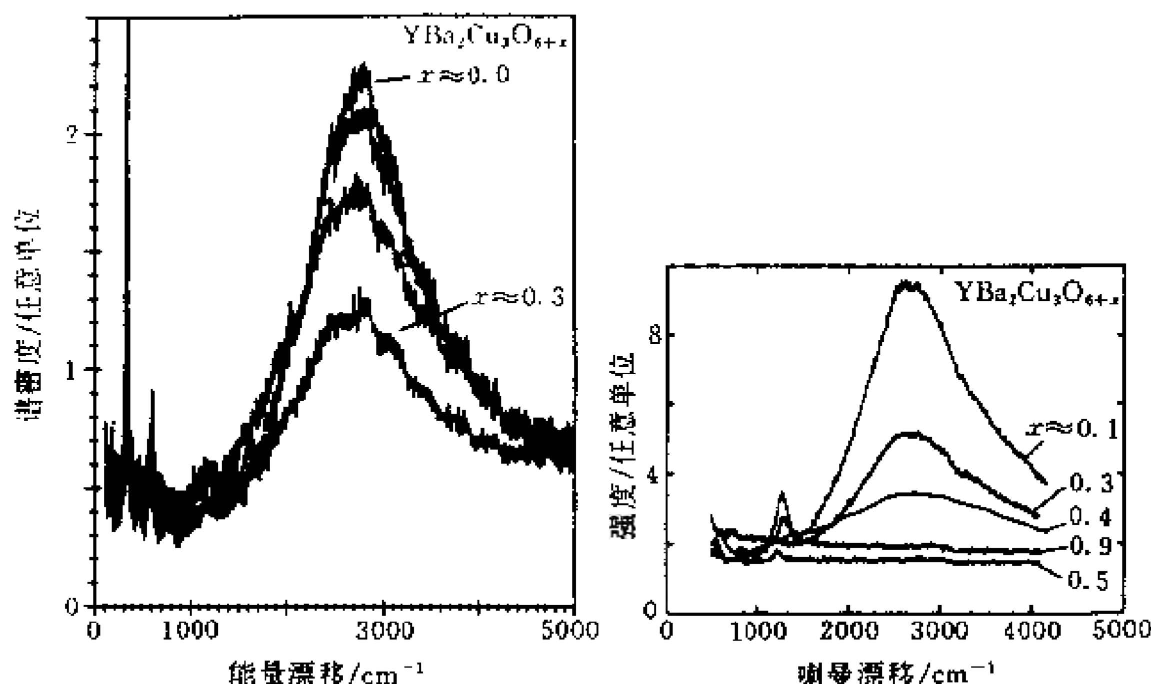


图3.16 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$双磁波子 B_{1g}喇曼散射谱对掺杂 x 的依赖. 峰的位置基本上不随 x 改变. $x>0.5$，谱权重近似为零(左图见参考文献[3.110]，右图见参考文献[3.38])

3.3.2 光电导

用红外光谱技术研究高温超导，提供了直接逼近荷电载流子的方法，用于探察元激发及相互作用效应. 揭示了许多非常规的特征峰，它们与电子关联密切相关. 下面我们将概述几个最令人感兴趣的方面，有关实验方法的细节请参阅文献[3.113～3.118]. 大部分实验数据是从测量垂直入射反射率 $R(\omega)$ 中获得的. $R(\omega)$ 与介电极化率 $\varepsilon(\omega)$ 在极化方向上通过菲涅耳(Fresnel)公式相联系.

$$\sqrt{R(\omega)}e^{i\alpha(\omega)} = (1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)})/(\sqrt{\varepsilon(\omega)}), \qquad (3.20)$$

式中 $\alpha(\omega)$ 是反射波的相移. 这个相位可以用克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)变换确定：

$$\alpha(\omega) = -\frac{\omega}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\ln[R(\omega')/R(\omega)]}{\omega'^2 - \omega^2}d\omega'. \qquad (3.21)$$

积分是件不容易的工作，因此它要求知道很宽频率区间的反射率.

光电导 $\sigma(\omega)$ 可以从介电极化率 $\varepsilon(\omega)$ 得到，利用

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega}\sigma(\omega). \tag{3.22}$$

因为光的波长远大于晶格参数，全部的数据都是在零动量处（布里渊区中心）确定的．为了解释 $\sigma(\omega)$ 的反常，可采用推广的德鲁得（Drude）定律形式，它包含有等离子体（plasma）频率 $\omega_{pl}(\omega,T)$ 和弛豫率 $1/\tau(\omega,T)$，二者均与 ω,T 有关：

$$\begin{aligned}\sigma(\omega,T) &= \sigma'(\omega,T) + i\sigma''(\omega,T) \\ &= \frac{i\omega_{pl}^2(\omega,T)/4\pi}{\omega + i/\tau(\omega,T)},\end{aligned} \tag{3.23}$$

式中 $\omega_{pl}^2(\omega,T) = 4\pi n(\omega,T)e^2/m^*(\omega,T)$. $n(\omega,T)$ 和 $m^*(\omega,T)$ 是载流子密度和重整化质量. ω_{pl} 和 $1/\tau(\omega,T)$ 全是实量. σ' 和 σ'' 分别表示实部和虚部. 另一种与实验数据拟合的表示有

$$\hbar/\tau(\omega,T) = \max(k_B T, \hbar\omega),$$

及

$$(\hbar/\tau(\omega,T))^2 = (\alpha k_B T)^2 + (\beta\hbar\omega)^2,$$

α 和 β 是数量级为1的常数，等等. 这些唯象公式表示载流子与远超过声子频率的元激发谱的相互作用. 各种表示都希望描述全部荷电载流子的贡献[3.119]. 红外测量要求有极清洁的表面. 在铜氧化物中红外光的典型穿透深度是100 nm 量级[3.116]. 这对样品制备强加了明显的限制. 研究 Y 系的平面各向异性，还需要无孪晶样品[3.38,3.120].

(1) 谱权重的转移

绝缘样品 La_2CuO_4, Nd_2CuO_4, $YBa_2Cu_3O_6$ 的光电导实部，显示了数量级为1.5～1.75 eV 的固有吸收阈值. 它与电荷转移（CT）隙的概念是一致的. CT 隙已在角积分电子谱中观测到. 掺杂后，频率大于 CT 隙的谱权重减少. 这个隙的阈值漂向高频方向. 新的振子强度出现在中红外和远红外区域. La 系 Y 系样品的结果示于图3.17中[3.37,3.38].

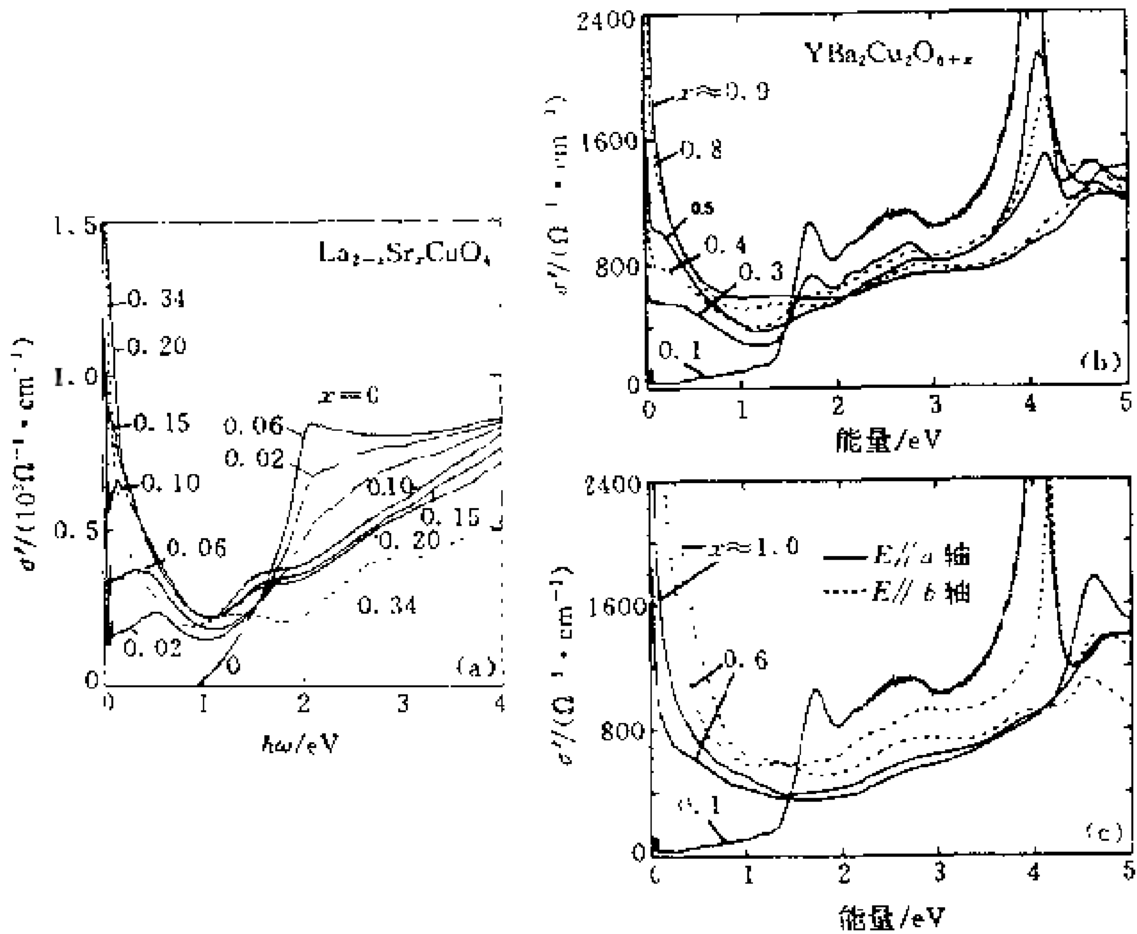


图3.17 (a) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$各种浓度 x 的平面内光电导的室温实部 $\sigma'(\omega)$；(b) $YBa_2Cu_3O_{6+x}$孪晶的各种氧浓度 x 的 $\sigma'(\omega)$；(c) 无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$的 $\sigma'(\omega)$，实线对应 $E/\!/a$ 轴，虚线对应 $E/\!/b$ 轴

与自由电子模型的预期不一致，低频谱权重的增加比掺杂载流子的数目增加得更快[2.121,3.122,3.37]. 它表明掺杂诱导了态的转移，从 CT 吸收边以上的区域移向低频区域. 相似的权重转移也在 EELS 和 XAS 中观测到. 人们很想把这个现象与从上 Hubbard 带向下 Hubbard 带顶部的转移相联系，这个转移已被单带 Hubbard 模型进行了大量的研究，虽然仅是在小团簇上进行的[3.123,3.124]，一般的认为这个效应是电子关联的进一步的显示. 为了定量化，引入有效载流子数的概念，它贡献于低于 ω 的总谱权重[3.37]

$$N_{\rm eff}(\omega) = \frac{2m_0 V_{\rm cell}}{\pi e^2}\int d\omega'\,\sigma'(\omega'),\qquad(3.24)$$

m_0是裸电子质量. 图3.18[3.37]中低于CT阈值的有效载流子数量已绘成掺杂量 x 的函数，是La样品的. 很明显，$N_{eff}(\omega=1.5\,eV)$(对应于图3.18中实圆)增加比 x 的增加要快. 相似的结果也在Y样品中观察到.

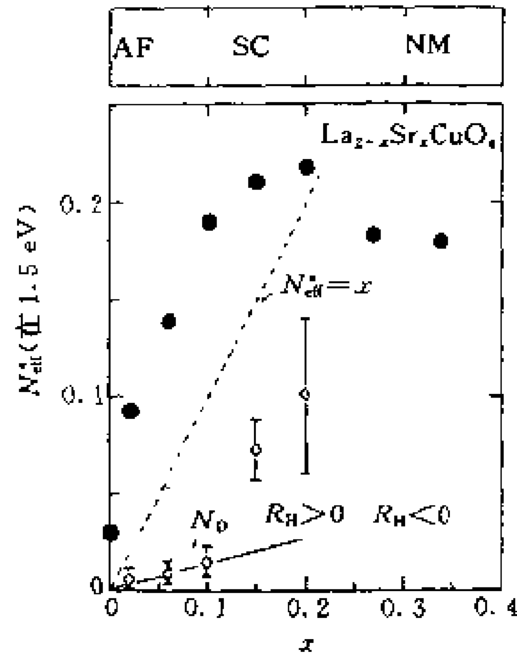


图3.18 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的有效载流子数(实圆)N^*_{eff}在1.5 eV随 x 的变化. 虚线表示 $N^*_{eff}=x$，作为参考. N_D(空棱形，带误差短竖线)表示自由载流子贡献，来自 $\sigma'(\omega)$低频部分的德鲁得(Drude)拟合. 当 $x>0.1$，由于 $\sigma'(\omega)$的非德鲁得(Drude)行为，使 N_D 含义模糊. 反铁磁区(AF)，超导区(SC)，常规金属区(NM)以及正、负霍耳系数区，也标出以作参考[3.37]

(2) 中红外带

与CT隙相比，频率较小的部分，且当掺杂浓度较低时，可将光电导的实部清楚地分开成两部分：远红外德鲁得样的贡献和称为中红外带(MIR)的部分. 正如在图3.17中所看到的，当掺杂量增加时，德鲁得峰和MIR部分逐渐靠近，在最佳掺杂浓度已成为不可分的单峰. MIR部分已在La，Y，Nd，Tl，Pb系[3.125,3.126]等样品中观测到.

至于MIR的源，目前仍有分歧. 令人感兴趣的是，近半满的Hubbard模型和 t-J 模型的数值研究已得到了此光电导实部的这个MIR峰[3.127,3.128].

(3) 散射率和质量增强

复数光电导或等价的介电函数直接提供了重整化动力学质量和输运弛豫率

$$m^*/m=\mathrm{Re}[\omega_{pl0}^2(T)/\omega\sigma(\omega,T)],$$
$$(m^*/m)/\tau(\omega,T)=\mathrm{Im}[\omega_{pl0}^2(T)/\sigma(\omega,T)], \tag{3.25}$$

式中 $\omega_{pl0}=\sqrt{4\pi ne^2/m}$ 是裸等离(子)体频率，它还需靠其他方法确

定，在这里是个输入数据．图3.19[3.22]给出了与频率有关的散射率及质量增强比．图中给出两个样品的结果，分别是 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_3O_{6.6}$．人们可以从中抽取出许多适当的结论．首先，低频光电导不是德鲁得样的，即重整化质量和散射率都和频率有关．其次，散射率的频率依赖并不是正比于从常规费米液体理论（包括无序效应）所预言的（常数$+\omega^2$）；代替它的是$1/\tau(\omega)$正比于ω，可以很好地描写实验数据．人们也可以等价地说，光电导的实部正比于$1/\omega$．第三，重整化质量和散射率还与掺杂量有关．当系统在低掺杂区时，$m^*(\omega)$和$1/\tau(\omega)$在每个给定频率下，二者都随空穴浓度减少而增加．这个行为在 La，Tl 系样品中也观察到了．准线性的频率依赖，是铜氧化物众多反常现象中的核心要素．每个理论模型都必须认真讨论这个问题．目前尚无共识的微观图象．将m^*和$1/\tau$的频率依赖与电子关联相联系，特别诱人之处是因为发现这两个量在高频时比在低频时对温度更不敏感．它似乎表现出是“未着装”（undressing）行为[3.136~3.139]．

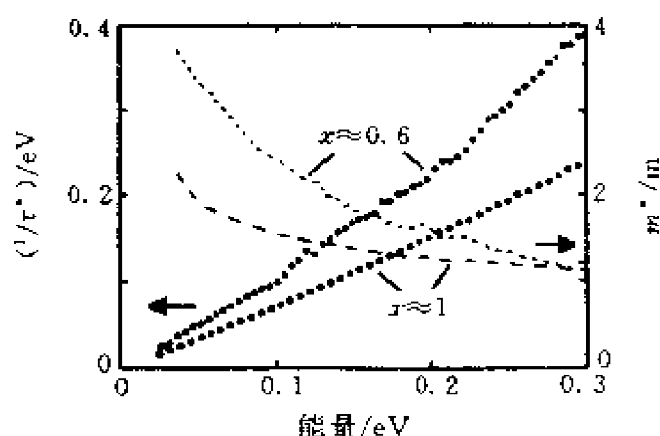


图3.19　重整化质量和散射率随频率的变化，来自 a 轴电导率．包含 $YBaCuO_{6+x}$两个样品：$x=1$（空圈和长虚线）和 $x=0.6$ 的室温行为

3.4　单粒子激发谱

在未掺杂样品的低能激发谱中，电子谱和光学响应给出了近1.5eV的电荷隙．从 EELS/XAS 和 PES 中得到费米能级定位在这个电荷隙内，与电荷转移绝缘体的图象一致．在这个隙内态密度为零或至少是态密度极少．双磁波子喇曼谱也证明了反铁磁自旋

关联最近邻交换耦合常数 J 为0.1 eV 量级. 与中子散射建立的反铁磁长程序是一致的. EELS/XAS 和 PES 还确定了最高占据的价带态主要是 $O2p_{xy}$成分，最低未占据导带态主要是 $Cu3d_{x^2-y^2}$. EELS/XAS 极化测量显示来自平面外的贡献是很小的.

掺杂导致绝缘态向金属态的转变. 金属态中的费米能级钉扎在价带顶，这是对空穴型而言的. 对电子型费米能级位置仍有分歧.

铜氧化合物中电荷隙与通常的半导体中的是不同的. 扩展 PES、XPS 和 AES 显示导带态的一半被移走，移动近8 eV 进入高束缚能卫星带中. 这是强局域库仑关联的结果. 另外，伴随空穴的掺入，还有价态密度从导带底向导带顶的转移. 这在 EELS/XAS 及光电导中是明显的. 在共振电子喇曼横截面随掺杂面改变中，在一定程序度上也是这样的，转移了的态密度与引入的载流子数量是同数量级的.

角积分光电子谱及动力学电导率中红外振荡强度给出的“隙间态”，强烈地提示：掺杂诱导了在电荷转移隙内形成了新的元激发. 目前对这一问题仍有分歧. 从理论上，考虑 Cu-O 自旋关联效应和自旋涨落引起的荷电载流子散射，已给出了隙间态. 金属相中，ARPES 已显示出与 Luttinger 定理一致的大费米面，即费米体积正比于总的载流子浓度. 它与输运测量，在低掺杂样品中的结果不一致，输运测量要求的费米体积是与掺杂浓度 x 成比例的.

在一定程度上可以说，实验上确定的费米面几何与 LDA 带结构计算是一致的. 然而，在许多重要方面又是不一致的. 在后面还会有详细的介绍. 测量的单粒子色散质量增强，相对于 LDA 计算的，大约相差2～5的比例因子，仅在某些化合物中观测到了在费米能级附近有范霍夫(Van Hove)奇异性. 高分辨 ARPES 提供了有利于 d 波轨道对称的证据. 色散关系随掺杂的演进，更将推动强关联理论的进展.

仍有许多问题未解决，如，在光电导中“边缘(marginal)”散射

率、低频 A_{1g} 喇曼横截面、某些 ARPES 线形、高频喇曼连续谱对应的元激发等的本源仍是不清楚的.

在简要总结了电子谱和光学测量的实验结果的基础上，这里再简要介绍一下模型哈密顿研究单粒子激发谱的一些情况. 主要将概述用三带哈密顿研究 CuO_2 平面上单粒子激发谱的一些结果. 在前面我们已经讨论了多带参数问题. 指出三带模型是较适当的模型；单带模型有其局限性；更多的参数，例如包括 Cu3$d_{3z^2-r^2}$ 和顶角氧 O2p_z 轨道，将使问题难于处理. 有兴趣者可参阅有关文献[3.187～3.191,2.35].

通常人们总是首先讨论在反铁磁相中假象加入一个多余空穴时的激发谱，而后再逐渐加多空穴浓度. 解析研究与数值研究是并行的，相互配合，相互比较. 这里我们不打算过多介绍理论工作的细节，只是作个简单的评述.

单粒子激发谱可以从推迟单粒子格林函数 $G_{\nu\nu'}(\boldsymbol{k},z)$ 的虚部而获得. 在零温时可表示为

$$
\begin{aligned}
&-(1/\pi)\mathrm{Im}G_{\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\omega+\mathrm{i}0^+)\\
&\quad=\sum_l[\langle\phi_0|C_{k\nu}|\phi_l^{N+1}\rangle\langle\phi_l^{N+1}|C_{k\nu'}^{\dagger}|\phi_0\rangle\delta(\omega-E_l^{N+1}+E_0^N)\\
&\qquad+\langle\phi_0|C_{k\nu'}^{\dagger}|\phi_l^{N-1}\rangle\langle\phi_l^{N-1}|C_{k\nu}|\phi_0\rangle\delta(\omega+E_l^{N-1}-E_0^N)],
\end{aligned}
\tag{3.26}
$$

式中 $C_{k\nu}^{\dagger}$ 是费米算符，描述 Cu 或 O 上的自由度，$\nu\nu'$ 表示自旋和轨道量子数. $\boldsymbol{k}$ 是动量. 谱表示式中明显地分开成两部分：系统的 $N-1$ 和 $N+1$ 粒子激发. $|\phi_0\rangle$ 是对应 N 粒子的基态，能量是 E_0^N，$|\phi_l^{N\pm1}\rangle$ 是 $N\pm1$ 粒子的本征态，能量为 $E_l^{N\pm1}$，$l=0,1,2,\cdots$ 表示完全谱. $E_0^{N\pm1}-E_0^N=\pm\mu$ 定义化学势. 对三带模型，(3.26)式是不能在热力学极限下精确估算的. 为了获得 $G_{\nu\nu'}(\boldsymbol{k},z)$ 已采用了各种近似方法用于模拟计算中. Lanczos 对角化技术是最广泛被采用的方法之一[3.140]. 另一种使用较多的方法是量子蒙特卡罗方法[3.143]，它可以处理更大些的系统，例如10×10或再稍大些. 其他

的方法还有辅助玻色子(Slave-Boson)场[3.141~3.148,3.150,3.151]、辅助费米子(Slave-Fermion)场[3.154~3.156]、自旋-费米子场[3.160]等.而且,从单带哈密顿标准的[3.152,3.153]及非标准[3.157~3.159]运动方程研究中,人们也获得了大量的启示.

在解析研究中特别有用的技术应首推投影技术,参见文献[3.161,3.34,3.36,3.37],用这种技术人们获得了PES和IPES谱,与数值模拟结果符合的很好.既可以用于未掺杂情形,也发展了自洽投影技术可用于掺杂情形[3.37],将上述方法用于三带Hubbard模型已获得了许多有价值的结果.外推量子蒙特卡罗方法计算的数据[3.162,3.163,3.74]到$T=0$,已得到了未掺杂情形的反铁磁长程序.静态结构因子$S(\boldsymbol{q})$在$\boldsymbol{q}=(\pi,\pi)$处,有限尺度标度数据的饱和行为,证实了$T=0$长程反铁磁序的存在,这里采用了实验确定的模型参数.对掺杂情形,一方面在基态$|\phi_0\rangle$及$|\phi_i^{N+1}\rangle$中长程磁关联作为掺杂量的函数变化较猛烈.另一方面,单粒子谱的主要特征显露出是由短程自旋关联所控制.因此,研究在对称破缺态中的单粒子激发是和顺磁态中的单粒子激发同样重要.

在三带模型研究中,大多还要进一步简化,如取$U_d\to\infty$极限,以此对应实验谱中$Cu3d^8$束缚能较高.形式上,是通过采用Hubbard算符$\hat{d}_{i\sigma}^{\dagger}=d_{i\sigma}^{\dagger}(1-n_{i-\sigma}^{d})$取代表示Cu3d的费米算符,从而达到抑制在位双占据.又如取$U_p=U_{dp}=0$等.由于隐含在$\hat{d}_{i\sigma}^{\dagger}$中的库仑强关联,推迟格林函数的估算是很复杂的.特别是,标准图形技术和常规微扰理论不再适用.最近,在投影技术的基础上,采用累计量展开方法[3.164~3.166,3.161,2.34],已能较有效地处理这类强关联系统.这时要把哈密顿H分为两部分H_0和H_1.H_0是未扰动部分,H_1是适当选择的扰动项.累计量的贡献及其平均是个关键.扰动部分H_1,对不同情形要选取不同形式,比如,依赖于单空穴或有限掺杂.只要适当选取参数,微扰理论在这里还是正确的.详细细节请参阅有关文献,不在这里赘述.

图3.20给出了氧组分的角积分PES(细线)和IPES(粗线)谱,

有两个掺杂浓度，分别是 $x=0$，$x=0.2$. 图中的频率轴已倒转，从空穴变为电子表象，便于与实验比较，主要结果可概述如下：

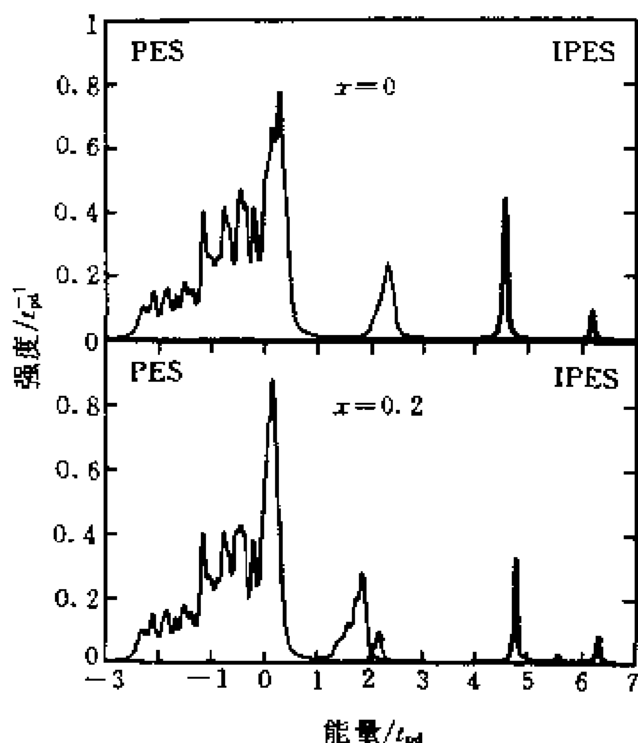


图3.20 三带 Hubbard 模型有 Cu Neel 序的情形下，氧的角积分谱，半满 $x=0$（上图），空穴浓度 $x=0.2$（下图）. 能量以 t_{pd} 为单位：$U_p=U_{pd}=0$，$U_d=\infty$，$\Delta=4$[2.26]

（1）半满情形（$x=0$）的谱与电荷转移隙绝缘体的谱相似，虽然隙值 Δ 略小些. 在被称为 Hubbard 带中的能量较低的 $N+1$ 粒子态，主要是 $3d^{10}$ 成分，表示初态是 Cu^{2+} 上的空穴已转移到了配位氧上. 与前面介绍的图3.7和3.8中 O1s 和 $Cu2p_{3/2}$EELS 与 XAS 实验符合. 第一个 $N-1$ 粒子本征值定位在电荷转移隙中的一个从主价带分裂开的激发峰上. 它们主要是 Cu-O 单重态成分，对应着 Zhang-Rice 单重态. 它与主价态分开的量级为 t_{pd}^2/Δ. 主价带大部分是由非成键氧轨道组成，带宽约为 t_{pp}. 再下一个激发峰是三重态，它已掩没入价带的较低能区域. 三重态与单重态的混合仅在布里渊区边界最大. 这个结果与 Lanczos 方法[3.167,3.168,3.49,3.69]及量子蒙特卡罗方法的数值结果[3.75,3.76,3.163]是一致的.

（2）当 $x>0$ 时，发生了绝缘-金属转变. 费米能级 E_F 定位在 Zhang-Rice 带中，Zhang-Rice 带中 O 与 Cu 成分的粗略比率为 80∶20，这是和 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 样品 PES 的结果一致的[3.9].

（3）掺杂后发生了谱权重的转移，从 $3d^{10}$ 带向单重态的转移[3.43,3.47]，$\alpha\approx1.82$[2.36].

上述结果使用的参数是，以 t_{pd} 为单位，$U_p = U_{pd} = 0, U_d = \infty$，$t_{pp} = 0.6$，和 $\Delta = 4$.

在顺磁相的情形中，三带 Hubbard 模型单粒子谱的计算，当 $U_d \to \infty$，利用各种技术，如 Slave 粒子方法[3.142,3.143,3.145~3.148]，运动方程法(U_d, U_p 均不等于零)[3.152,3.153,3.157~3.159]，自洽投影技术[2.37]等，已获得了结果. 图3.21[2.37]中给出了 Cu 和 O 的角积分谱，图(a)是半满情形，$x=0$，图(b)$x=0.25$. 实线是氧的，虚线是铜的. 能量轴也是倒转了，以便用电子符号与实验比较.

图3.21与图3.20反铁磁相的结果密切相关. 在半满时系统是

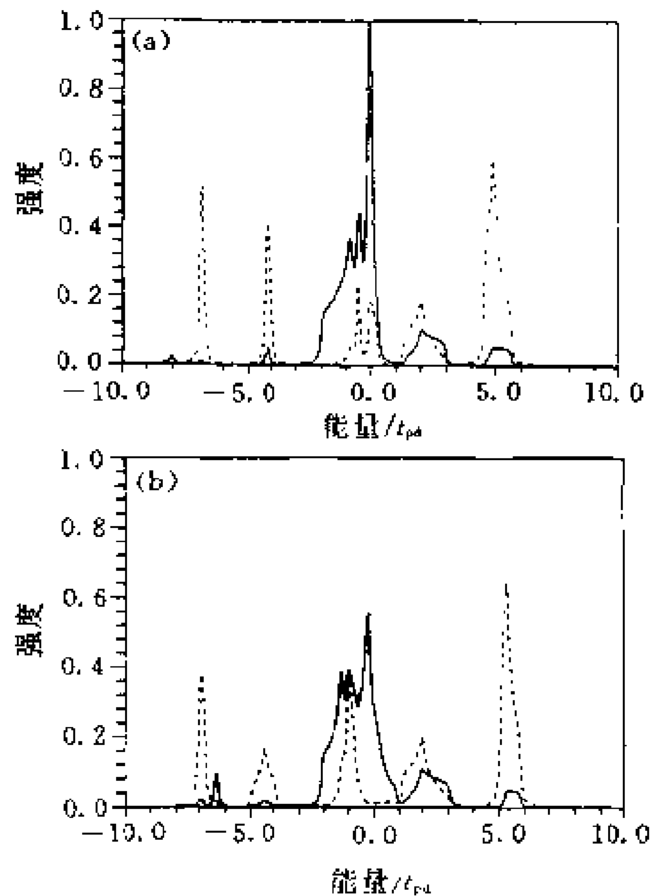


图3.21 三带 Hubbard 模型在顺磁态情形下 Cu(虚线)和 O(实线)的 PES 和 IPES 角积分谱. 费米能级随掺杂而移进单重态谱区域. 参数以 t_{pd} 为单位，$U_d=8$，$U_p=3$，$t_{pp}=0.5$，$\Delta=4$(见参考文献[2.37])

一个电荷转移绝缘体. 第一个 $N-1$粒子激发定位在电荷转移隙的边缘态中. 主要对应着 Cu-O 单重态. 三重态已降至非成键氧带以下的区域中,图3.21中零能量级附近的强度较大的氧谱就是非成键氧谱. -7 eV 处的峰对应$3d^8$组态; -4 eV峰是 $O2p^4Cu3d^{10}$和$O2p^5Cu3d^{10}$. 前者能量对应$-U_d$,同时在低掺杂时后者将处在$-\Delta$. 其余的与反铁磁情形相似,不再另述. 低能 $N+1$粒子态主要是$3d^{10}$成分. 空穴掺杂导致费米能钉扎在单重态中. 系统变成金属. 从$3d^{10}$谱的强度,可以看出谱权重的转移是明显的.

平面三带 Hubbard 模型的精确数值单粒子谱已在 Cu_4O_{13}团簇上给出[3.169~3.177,3.49,3.69,3.134],另外,较小的还有 Cu_2O_7, Cu_3O_8等[3.167,3.168],其中包含了 Cud^8交换多重态. 团簇对角化使用 Lanczos 算法. 有限温度的谱. 用量子蒙特卡罗从单粒子格林函数虚而部获得,这时团簇可扩大到100个格点位或更大些[3.73~3.76,3.173]. 然而必须小心[3.178],因为有负号问题,使零温极限无法实际达到[3.149]. 图3.22[3.69]是计算结果,图中 BIS=IPES, $x=0$和 $x=0.25$两种情形. 用来描述 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的参数是(以 t_{pd}为单位): $U_d=8.79$, $U_p=4.24$, $t_{pp}=0.41$, $\Delta=3.37$, $t_{pd}=0.966$ eV. 横坐标下面的箭头近似的对应图3.21中能量零点的位置. 由于计算中的相空间受团簇尺寸所限,图中加入了0.4eV 的洛伦兹(Lorentzian)展宽. 图3.22和3.21的相似是明显的. 特别是图3.22中全部的谱峰几乎与图3.21中的定量上一一对应. 包括 Zhang-Rice 态、高束缚态的变化、非成键谱的精细结构、$3d^{10}$带的精细结构等等都一一对应. 在比较时要注意能量零点取得不同. 关于动力学电荷转移的谱权重,在图3.21和3.22中是有差别的,前者位于$-4t_{pd}$处,后者位于-7eV处,绝缘-金属转变的特性在三个图中是一致的.

有1eV 的尺度上,三带 Hubbard 模型计算的单粒子谱与角积分谱的实验数据是符合的. 这不仅涉及在扩展 PES 和 XPS 中的高能峰($3d^8$激发),也包括有电荷转移隙存在和在相应价带及导带

中的轨道成分分布等，这些都是由 PES/IPES 和 EELS/XAS 所测量的. 在三带 Hubbard 模型中，空穴掺杂化合物的低能 $N-1$ 粒子态，对应 PES 中费米边附近的态和 EELS/XAS 中的隙间态. 因此，很自然地将它们归之为 Zhang-Rice 多重态，正如前面分析已经提到的. 但是这种解释尚未得到普遍的接受，特别是在电子型掺杂材料中更受到质疑[3.28,3.29].

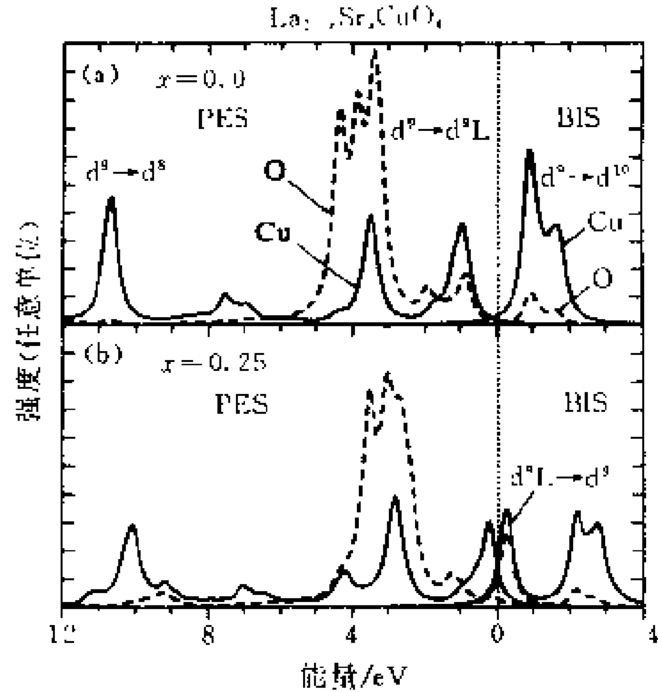


图3.22 Cu_4O_{13}三带 Hubbard 团簇的角积分 Cu (实线)和 O(虚线)的谱

第一个空穴态的多体特征进一步得到 EELS/XAS 测量中观测到的掺杂诱导的谱权重反常转移的支持(见3.3节关于谱权重转移一节). 在$3d^{10}$带和 Zhang-Rice 带之间的谱权重转移已在三带 Hubbard 模型中发现. 无论是采用 Lanczos 对角化技术[3.47]或是投影技术[3.36,3.7]还是其他的运动方程的方法[3.157~3.159,3.153]都发现了. 图3.23[3.47]给出的是 Lanczos 方法积分低能谱权重(它的定义与(3.5)和(3.6)式相似)的结果.

这个转移，大体上也可以用单带 Hubbard 模型给予说明，自旋为 σ 的单粒子格林函数可以由下式给出

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1-n/2}{\omega-\varepsilon_{LHB}} + \frac{n/2}{\omega-(\varepsilon_{LHB}+U)}, \qquad (3.27)$$

式中 n 是总粒子数，ε_{LHB}是下 Hubbard 带能量. 取(3.5)式中的因子 α 为2，这与图3.23中取充分大比率 t_{pd}/Δ 的数据是粗略符合的. 另外，图3.23还给出了粒子-空穴的不对称性，这个不对称性与 t_{pd}

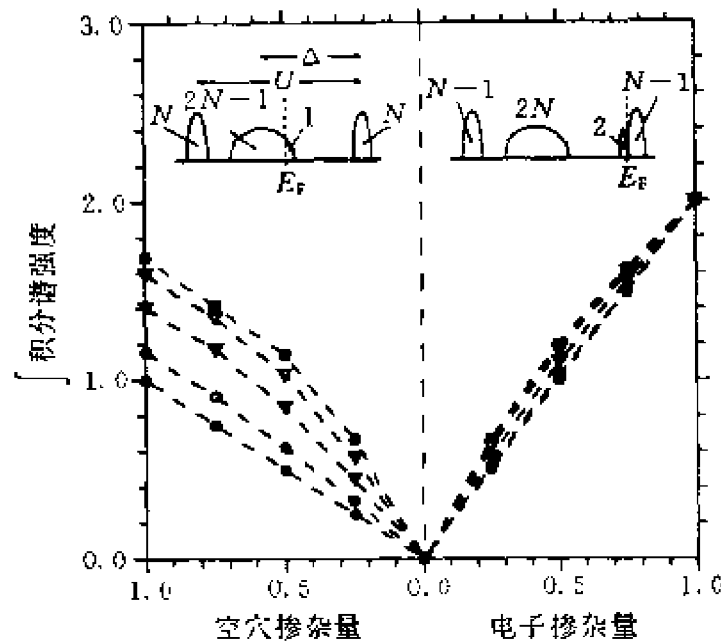


图3.23　2×2 CuO_2三带 Hubbard 团簇的低能积分谱权重(被除以单胞数)随掺杂的变化. 曲线分别对应(从下而上)$t_{pd}=0, 0.5, 1.5, 2.0$. 余下的参数是:$\Delta=4.0, t_{pp}=0.25, U_d=8.0, U_p=0$ eV. 为插图:示意表示在局域极限下,有一个附加空穴(左)和附加电子(右)的系统移走和附加电子时的谱强度

参数有关,这是单带模型所没有的.

在所有三带 Hubbard 模型的研究中,化学势的位置(当然是掺杂使之不是绝缘体时),或是在 Zhang-Rice 带中(当空穴掺杂时),或是在导带底(当电子掺杂时). 采用 Lanczos 方法[3.50,3.69]、量子蒙特卡罗方法[3.74,3.163]和辅助玻色子理论[3.146],都发现这结果. 在单带 Hubbard 模型中,当取 $U/t>1$ 时,有相似的结果[3.179,3.180],可以认为化学势位置在电荷隙中. N 型材料中,PES 谱中费米能级对掺杂量的依赖,仍是一个未解决的问题[3.181].

关于角分辨谱的研究,前面谈到的较少,这里简要作一个评述. 有人在4×4团簇上用量子蒙特卡图方法、在2×2团簇上用 Lanczos 对角化方法,研究了单重态的色散关系 $\varepsilon_{ZRS}(\boldsymbol{k})$[3.76]. 有人用投影技术研究了顺磁相[2.37]. 分析比较不同方法给出的结果,符

合是令人满意的.图3.24[3.76]中对比了不同方法的单重态色散关系.

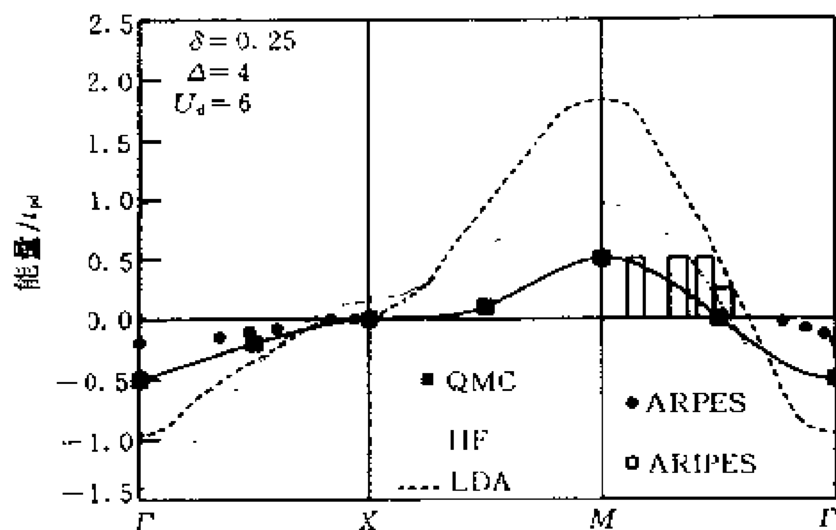


图3.24 4×4 CuO_2系统(实方块)三带 Hubbard 模型沿 Γ—X—M—Γ 方向,经 QMC 计算的 ZRS 色散(逆温度 $\beta=10$)与 LDA(长虚线),哈特里-福克(Hartree-Forck)(短虚线)及实验 ARPES(空矩形)的比较. 空穴浓度 $\delta=0.25$. 参数(以 t_{pd}为单位): $U_d=6, U_p=0, t_{pp}=0, \Delta=4$

包括量子蒙特卡罗(实心方块),LDA 计算(长虚线),哈特里-福克(Hartree-Fock)(短虚线)和实验 AR PES 数据(实点)IPES(空矩形))[3.60,3.65,3.182].图中给出了沿 Γ—X—M—T 方向的结果.上述计算中,确定的沿 Γ—X 方向跨越费米能的位置,与 Bi_{2212}样品的实验测定是一致的[3.52].从而,确定的费米面的大小是大致相同的.但在沿 Γ—M 方向跨越费米能的能带数,仍不一致,需要实验上进一步澄清.单重态的质量$(\partial^2\varepsilon_{ZRS}(\boldsymbol{k})/\partial^2\boldsymbol{k})^{-1}$与 LDA 计算的能带质量相比较,增强因子为2~4.相似的质量增强,在 IPES 中也观测到了.从最近高分辨率 ARPES 的进展来看[3.52,3.53,3.55~3.58,3.183],似乎十分需要重新考查理论与实验间的比较.范霍夫奇异性,平缓的鞍点,费米面的拓扑性质,Luttinger 定理对于强关联电子系统的适用性问题吸引人们的关注[3.138,3.139].

这些问题将在后面有关费米面的章节还要作介绍. 这里只谈谈 Luttinger 定理[3.50]在铜氧化物超导体中的适用性问题. 一方面, 近半满情形即 $n\approx1$, 输运测量支持小费米面的图象, 费米面包围的体积 V_F 与掺杂浓度 x 呈线形关系; $V_F\propto x=1-n$. 霍耳系数测量(在 La, Nd 样品上[3.184,3.185]), 以及光电导测量(在 La, Y 样品上[3.37,3.38,3.186])的德鲁得权重支持上述论断. 因为德鲁得权重 $D\propto x/m^*$, m^* 是有效质量, 这个量在绝缘-金属转变附近是不得不考虑的. 另一方面, 在前面角分辨谱中已注意到, 在金属区, 由 ARPES 画出的费米面, 支持大费米面的图象, $V_F\propto n$, 它包含全部的载流子. 从微扰论作为基础来看, 不存在 Luttinger 定理应成立的先验的理由. 三带模型对这个问题已开展了研究, 如采用投影技术或运动方程方法等. 当取参数 Δ/t_{pd} 充分大时, 给出了 $V_F(x=0)=0$ 的结果. 然而, 随着掺杂量 x 的增加, 比率 $V_F(x)/V_{BZ}$ 的增加比 x 的增加更快, V_{BZ} 是布里渊区的体积. 当 $x\approx0.25$ 时, 已接近自由电子费米面的值. 这个行为是与单重态准粒子权重 Z_{ZRS} 相联系着的. 图3.25[3.153]给出三带 Hubbard 模型费米面随 x 变化的结果. 将 $U_d=8.8$ 及无相互作用 $U_d=0$ 的情形作对照. 可以说, 在三带

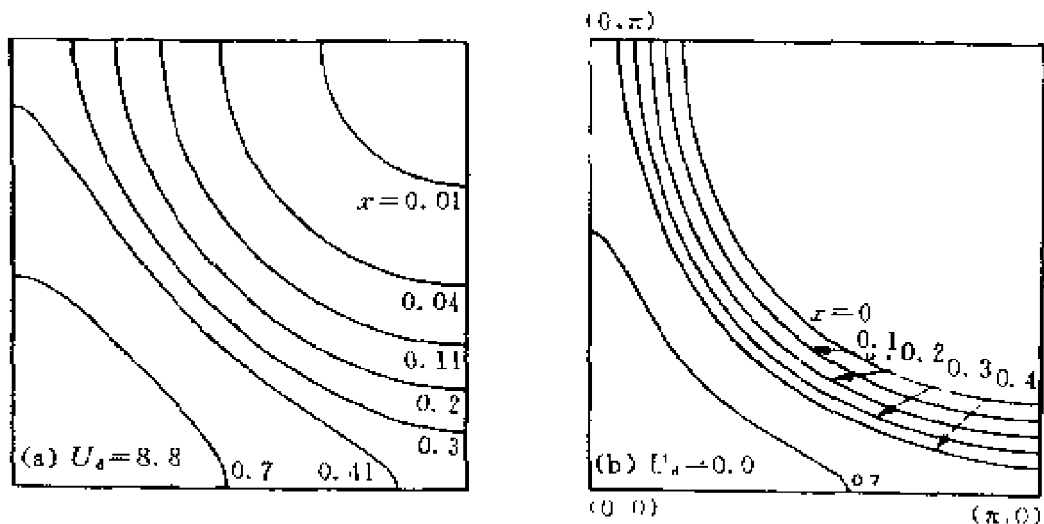


图3.25 三带 Hubbard 模型的费米面, 取不同的空穴掺杂浓度. 空穴填充各费米面的右上区域. 其他参数: $t_{pd}=1.3\text{eV}$, $\Delta=5.3\text{eV}$, $t_{pp}=0.65\text{eV}$, $U_p=U_{pd}=0\text{eV}$

Hubbard 模型中，ARPES 与输运测量数据之间的表观矛盾，在这里被统一协调起来了.

综上所述，三带 Hubbard 模型似乎是描述 CuO_2 平面内电子激发的一个合理的出发点. 虽然，尚有许多工作要做. 至于，计算探察的能量尺度低于铜的交换能 J 时，用这个模型就过于复杂了. 因而，许多研究多采用单带 Hubbard 模型或是 t-J 模型. 已有不少工作试图从三带 Hubbard 模型出发，化简至更简单的单带模型，遗憾的是尚未得到一致的结果. 公认的、对应于合理的实验相关参数的、真实的等价的单带模型，尚未从三带模型中得到. 假设单带 Hubbard 模型或 t-J 模型是一个适当的相关的有效的低能模型，可用来描述铜氧化物中的电子激发的某些方面. 至少我们可以了解这种模型有多深的物理内涵. 这部分内容，我们将放到自旋关联一章中作简要介绍.

参 考 文 献

3.1 Z. X. Shen et al, Physica Report, 253(1995) 1—162; Science, 267(1995)343

3.2 Rushan Han et al, Phys. Rev. , B39(1989)9200

3.3 N. Nucker, in: Physics of High Temperature Superconductors, Proc. Toshiba Int. School of Superconduvtivity (ITS2), Kyoto, Japan, S. Maekawa, M. Sato, eds. Springer Series in Solid State Science, Vol. 106 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1992)p. 283

3.4 J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schonhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili and I. Lindau, Adv. Phys. , 35(1986)275

3.5 L. C. Davis, J. Appl. Phys. , 59(1986)R25

3.6 Z. X. Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh, J. S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M. B. Maple, Y. D. Dalichaouch, M. S. Torik and T. H. Geballe, Phys. Rev. , B36(1987) 8414

3.7 J. A. Yarmoif, D. R. Clarke, W. Drude, U. O. Karsson, A. Taleb-Ibrahim and F. J. Himpei, Phys. Rev. , B36(1987)3967

3.8 P. Thiry, G. Rossi, Y. Petroff, A. Revcolevschi and J. Jegoudez, Europhys. Lett. , 5 (1988)55

3.9 A. J. Arco,R. S. List e: al,Phys. Rev. .B40(1989)2268

3.10 R. Zanoni et al, Phys. Rev. ,B38(1988)11832

3.11 R. S. List,A. J. Arko,R. J. Bartlett,C. G. Olson,A. B. Yang,R. Liu,C. Gu,B. W. Veal,Y. Chang,P. J. Jiupang,K. Van and J. C. Campuzano,Physica, C159 (1989)439

3.12 H. Namatame et al,Phys. Rev. ,B14(1990)7205

3.13 H. Eskes et al,Phys. Rev. ,B41(1990) 288

3.14 A. K. McMahan et al,Phys. Rev. ,B38(1989)6650

3.15 M. S. Hybertsen et al,Phys. Rev. ,B39(1989)9028

3.16 A. Fujimori et al,Phys. Rev. ,B35(1987)8814

3.17 N. Nucker et al,Z. Phys. ,B67(1987)9

3.18 D. van der Marel et al,Phys. Rev. ,B37(1988)5136

3.19 F. Parmigiani et al,PHys. Rev. ,B43(1991)3085

3.20 J. Zaanen et al,Phys. Rev. ,B33(1986)8060

3.21 J. C. Fuggle et al,Phys. Rev. ,B37(1988)123

3.22 E. Antonides et al,Phys. Rev. ,B15(1977)4595

3.23 J. Ghijsen et al,Phys. Rev. ,B38(1988)11322

3.24 J. Redinger,A. J. Freeman,J. Yu and S. Massida,Phys. Lett. ,A 124(1987)469

3.25 J. Redinger et al, Phys. Lett. ,A124(1987)463

3.26 G. A. Sawatzky et al,Phys. Rev. Lett. ,53(1984)2339

3.27 B. W. Veal et al, Physical, C158(1989)276

3.28 O. Gunnarsson et al. Phys. Rev. ,B41(1990)4811

3.29 O. Gunnarsson et al,Phys. Rev. ,B42(1990)8707

3.30 J. Yu et al,Phys. Rev. Lett. ,58(1987)1035

3.31 H. Ohta et al, Phys.Rev. ,B39(1989)7354

3.32 A. J. Viescas et al,Phys. Rev. ,B37(1988)3738

3.33 B. Reihel et al, Phys. Rev. ,B35(1987)8804

3.34 Y. Gao et al,Phys. Rev. ,B36(1987)3971

3.35 A. E. Bocquet et al,Physical, C169(1990)1

3.36 T. J. Wagner et al,Phys. Rev. ,B39(1989)2981

3.37 S. Uchida et al,Phys. Rev. ,B43(1991)7942

3.38 S. L. Cooper et al, Phys. Rev. ,B47(1993)8233

3.39 P. A. P. Lidberg et al,Appl. Phys. Lett. ,53(1988)2563

3.40 B. O. Wells et al,Phys. Rev. Lett. ,65(1990)3056

3.41 E. Pellegrin et al, Phys. Rev., B47(1993)3354

3.42 P. Kuiper et al, Phys. Rev., B38(1988)6483

3.43 H. Romberg et al, Phys. Rev., B42(1990)8768

3.44 F. J. Himpsel et al, Phys. Rev., B38(1988)11946

3.45 C. F. J. Flipse et al, Phys. Rev., B42(1990)1997

3.46 C. T. Chen et al, Phys. Rev. Lett., 66(1991)104

3.47 N. Nucker et al, Phys. Rev., B37(1988)5158

3.48 H. Eskes et al, Phys. Rev. Lett., 67(1991)1035

3.49 E. Dagotto et al, Phys. Rev. Lett., 67(1991)1918

3.50 P. Horsch and W. Stephan, in Proc. NATO Advanced Research Workshop on Dynamics of Magnetic Fluctuations in HTSC, G. Reiter et al, eds. (Plenum Press, New York, 1991)p. 159

3.51 J. M. Luttinger, Phys. Rev., 119(1960)1153; J. M. Luttinger and J. Ward, Phys. Rev., 118(1960)1417

3.52 D. S. Dessau, Z. X. Shen, D. M. King, D. Marshall, J. Dicarlo, C. H. Park, A. G. Loeser, W. E. Spicer, L. W. Lombardo and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett., 71(1993)2781

3.53 J. C. Compuzano et al. Phys. Rev. Lett., 64(1990)2304

3.54 R. Liu et al, Phys. Rev., B45(1992)5614

3.55 R. Liu et al, Phys. Rev., B46(1992)11056

3.56 J. G. Tobin, C. G. Olson, C. Gu, J. Z. Liu, F. R. Solal, M. J. Fluss, R. H. Howell, J. C. O'Brien, H. B. Radousky and P. A. Steme, Phys. Rev., B45(1992)5563

3.57 D. M. King et al, Phys. Rev. Lett., 70(1993)3159

3.58 R. O. Anderson et al, Phys. Rev. Lett., 70(1993)3163

3.59 H. Krakauer et al, Phys. Rev. Lett., 60(1988)1665

3.60 R. Manzke et al, Physica1, C 162 164(1989)1381

3.61 C. G. Olson et al, Physical, C 162 164(1989)1697

3.62 T. Takahashi, in Phys. of HTSC. Proc. Toshiba Int. School of Superconductivity (ITS2), Kyoto, Japan, S. mae Series in Solid State Science, Vol. 106(Springer, Berlin, Heidelberg, 1992)p. 283

3.63 P. Bloom, Phys. Rev. B12(1975)125; D. Coffey et al, Phys. Rev. Lett., 71(1993)1043

3.64 J. C. Compuzano et al, J. Phys. Chem. Solids, 52(1991)1411

3.65 C. G. Olson et al, Phys. Rev., B42(1990)381

3.66 L. Z. Liu et al, J. Phys. Chem. Solids, 52(1991)1473

3.67 A. K. McMahan, J. F. Annett and R. M. Martin, Phys. Rev., B42(1990)6268

3.68 J. B. Grant et al, Phys. Rev., B46(1992)8440

3.69 T. Tohyama et al, Physica, C191(1992)193

3.70 J. H. Wilkinson, in: The Algebraic Eigenvalue Problem(Clarendon, Oxford, 1965)

3.71 E. R. Galiano et al, Phys. Rev., B43(1991)3771

3.72 J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev., 94(1954)1498

3.73 G. Dopf et al, Physica, B 165-166(1990)1015

3.74 G. Dopf et al, Phys. Rev., B47(1990)9264

3.75 G. Dopf et al, Europhys. Lett., 17(1992)559

3.76 G. Dopf et al, Phys. Rev. Lett., 68(1992)2082

3.77 C. Thomson and M. CArdona, In: Physical Properties of HTSCI, D. M. Ginsberg eds. (World Scientific, Singapore 1989)409

3.78 R. Feile, Physica C159(1989)1

3.79 C. Thomsen; in: Light Scattering in Solids VI, Topics of Applied Physics, Vol. 68, M. Cardona et al, eds, (Springer Berlin, Heidelleng, 1993)p. 285.

3.80 M. Cardona, J. Phys. Chem. Solids, 54(1993)1287

3.81 J. Humlicek et al, Physica, C206(1993)345

3.82 S. L. Cooper et al, Phys. Rev., B37(1988)5920

3.83 S. Jandl et al, Solid State Commun., 87(1993)609

3.84 K. B. Lyons et al, Phys. Rev., B26(1987)5592

3.85 B. Friedl et al, Phys. Rev. Lett., (1990)915

3.86 M. Boekholt et al, Physica C175(1991)4213. 87 T. Staufer et al, Phys. Rev. Lett., 68(1992)1069

3.88 B. S. Shastry et al, Phys. Rev. Lett., 65(1990)1068

3.89 B. S. Shastry et al, Int. J. Mod. Phys., B5(1991)365

3.90 R. R. P. Singh et al, Phys. Rev. Lett., 62(1989)2736

3.91 S. Sugai, in: Mechanisms of HTSC, H. Kamimura and A. Oshiyama eds(Springer, Berlin, Heidelberg, 1989)p. 20

3.92 T. Stauffer et al, Sol. State Commun., 75(1990)975

3.93 S. Sugai et al, Sol. State Commun., 76(1990)365

3.94 T. Stauffer et al, Sol. State Commun., 79(1991)409

3.95 D. Reznik et al, Phys. Rev., B46(1992)11725

3.96 D. Reznik et al, Phys. Rev. ,B48(1993)7624

3.97 D. Reznik et al, in: Electronic Properites of HTSC, Kerchberg. Tyrol, 1992, H. Kuzmany et al, eds, Springer Series in Solid State Science, Vol. 113(Springer, Berlin, Heidelberg, 1993)351

3.98 F. Slakey et al, Phys. Rev. ,B43(1991)3764

3.99 C. M. VAarma et al, Phys. Rev. Lett. ,63(1989)1996

3.100 R. J. Elliott et al, Phys. Rev. Lett. ,21(1968)147

3.101 P. A. Fleury et al, Phys. Rev. ,166(1968)514

3.102 P. A. Fleury et al, Phys. Rev. Lett. ,24(1970)1346

3.103 E. Dagotto, Prevate Communication; P. Knoll, Private Communication.

3.104 R. J. Elliott et al, J. Phys. ,C2(1969)1630

3.105 J. B. Parkinson, J. Phys. ,C2(1969)2012

3.106 K. B. Lyons et al, Phys. Rev. ,B38(1988)2353

3.107 K. B. Lyons et al, Phys. Rev. Lett. ,60(1988)723

3.108 E. Dagotto et al, Phys. Rev. ,B42(1990)7940

3.109 C. M. Canali et al, Phys. Rev. ,B45(1992)7127

3.110 P. Knoll et al, in: Electronic Properties of HTSC, Kirchberg. Tyrol, 1992, H. Kuzmany et al, eds. Springer Series in Solid State Science. Vol. 113(Springer, Berlin, Heidelberg, 1993)p. 286

3.111 K. B. Lyons et al, Proc. SPIE, 1336(1990)66

3.112 R. R. P. Smigh, Comments Condens Matter Phys. ,15(1991)241

3.113 T. Timusk et al, in: Physical Properties of HTSCI, D. M. Ginsberg eds. (World Scientific, Singapore 1989)339

3.114 T. Timusk et al, in: Physical Properties of HTSCI, D. M. Ginsberg eds. (World Scientific, Singapore 1989)363

3.115 K. F. . Renk, in: Studies of HTSC, A. Narlikar eds. Vol. 10(Nova Science, New York, USA, 1992)

3.116 K. F. Renk, in: Tl-Based HTSC, A. H. Hermann et al, eds(Marcel Dekker, Publishers, New York); Preprint, Uni Regensberg, 1993

3.117 G. A. Thomas, in: Proc. 39th Scottish Universities Summer School on Physics of HTSC 1991, D. P. Dunstall eds, St. Andrews.

3.118 K. Kitazawa et al, Some Aspects of HTSC (nova Science Publishers, New York, USA)

3.119 D. B. TAnner et al, in: Proc. Third European Conf on Low Dimensional Con-

ductors and Superconductors , S. Barrsic et al. eds. (Fizika. Zagreb, 1990) p. 205

3. 120 Z. Schlesinger et al, in; Electronic Properties of HTSC, Kirchberg, Tyrol, 1992, H. Kuzmany et a., eds. Springer Series in Solid State Science, Vol. 113 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1993) 225

3. 121 S. L. Cooper et al, Phys. Rev. , B41(1990)11605

3. 122 S. L. Cooper, A. L. Kotz, M. A. Karlow, M. V. Klein, W. C. Lee, J. Giapintzakis and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. , B45(1992)2549

3. 123 W. Stephen et al, Phys. Rev. , B42(1990)8736

3. 124 E. Dagotto et al, Phys. Rev. , B45(1992)10107

3. 125 M. Shimada et al, Physica, C193(1992)P353

3. 126 M. Reedyk et al, Phys. Rev. , B45(1992)7406

3. 127 Z. Schlesinger et al, Phys. Rev. Lett. , 65(1990)801

3. 128 L. N. Bulaevskii et al, Zh. Eksp. Theor. Fiz, 54(1968)1562(Sov. Phys. JETP 27 (1968)836)

3. 129 B. J. Shraiman et al, Phys. Rev. Lett. , 60(1988)740

3. 130 G. A. Thomas et al, Phys. Rev. Lett. , 61(1988)1313

3. 131 I. Sega et al, Phys. Rev. , B42(1990)892

3. 132 L. Chen et al, Phys. Rev. Lett. , 66(1991)369

3. 133 D. Poiblanc, Phys. Rev. , B44(1991)9562

3. 134 J. Wagner et al, Phys. Rev. , B43(1991)10517

3. 135 D. Poiblanc et al, Phys. Rev. , B47(1993)14267

3. 136 G. Jehl et al, Europhys. Lett. , 17(1992)255

3. 137 J. Ruvalds et al, Phys. Rev. , B43(1991)5498

3. 138 R. S. Markiewicz, Int. J. Mod. Phys. , B5(1991)2037

3. 139 D. M. Newns et al, Physcica, B186-188(1993)801

3. 140 E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. , 66(1994)763

3. 141 D. M. Newns et al, Phys. Rev. , B38(1988)6513

3. 142 C. A. Balseiro et al, Phys. Rev. Lett. , 62(1988)2624

3. 143 G. Kotliar et al, Physica, C 153-155(1988)538

3. 144 J. H. Kim et al, Phys. Rev. , B39(1989)11633

3. 145 P. C. Pattnaik et al, Phys. Rev. , B4_(1990)880

3. 146 C. A. R. Sa de Melo et al, Phys. Rev. , B41(1990)6633

3. 147 J. Brinkmann et al, Z. Phys. , B84(1991)179

3. 148 J. Schmalian et al, Phys. Rev. Lett. , 68(1992)1406

3. 149 W. v. d. Linden, Phys. Rep. , 220(1992)53

3. 150 P. A. Lee, in: High Temperature Superconductivity, Proc. Los Alamos, D. Coffey et al, eds(Addison-Welsey Redwood City, California, 1990)

3. 151 D. A. Huse et al, Phys. Rev. Lett. , 60(1988)2531

3. 152 R. Hayn et al, Phys. Stat. Sol. , B 166(1991)415

3. 153 C. Gros et al, Ann. Phys. , 3(1994)460

3. 154 A. P. Arovas et al, Phys. Rev. , B38(1988)316

3. 155 D. Yoshioka, J. Phys. Soc. Jpn. , 58(1989)32

3. 156 C. L. Kane et al, Phys. Rev. , B41(1990)2653

3. 157 H. Matsumoto et al, Solid State Commun. , 71(1989)829

3. 158 H. Matsumoto et al, Phys. Rev. , B46(1992)3009

3. 159 M. Sasaki et al, Phys. Rev. , B46(1992)3022

3. 160 Shiping Feng et al, Phys. Rev. , B47(1993)13192; Phys. Rev. B49(1994)2368; Mod. Phys. Lett, B7(1993)1013; in: and Strongly Correlated Electron Systems, C. Nocl; et al, eds, (World Scientific, Singapore, 1994)P124

3. 161 K. W. Becker et al, Z. Phys. , B79(1990)195

3. 162 R. T. Scalettar, Physical, C162-164(1989)313

3. 163 R. T. Scalettar, Phys. Rev. , B44(1991)770

3. 164 K. W. Becker et al, Z. Phys. , B72(1988)423

3. 165 K. W. Becker et al, Z. Phys. , B75(1989)335

3. 166 K. W. Becker et al, Z. Phys. , B78(1990)51

3. 167 H. Eskes et al, Physical, C160(1989)424

3. 168 H. Eskes et al, Phys. Rev. , B43(1991)119

3. 169 W. Stephen et al, Phys. Rev. , B39(1989)2924

3. 170 P. Horsch et al, Physica, C162-164(1989)783

3. 171 P. Horsch et al, in: Proc. NATO Advanced Research Workshop on Interacting Electrons in Reduced Dimensions, D. Baenswyl et al, eds(Plenum, New York, 1989)

3. 172 C. A. Balseiro et al. Solid State Commun. , 72(1989)763

3. 173 A. Ramsak et al. Phys. Rev. , B40(1989)2239

3. 174 P. Horsch et al, Helv. Physica Acta. , 63(1990)345

3. 175 H. J. Schmidt et al, Phys. Rev. , B42(1990)2562

3. 176 S. Maekawa et al, in: Physics of HTSC, Proc. Toshiba Int. School of Supercon-

ductivity (ITS2), Kyoto, Japan, S. maekawa et al, eds. Springer Series in solid State Science, Vol. 106(Springer, Berlin, Heidelberg, 1992)p. 29
3.177 Y. Ohta et al, Phys. Rev. , B46(1992)14022
3.178 S. R. White et al, Phys. Rev. , Lett. 63(1989)1523
3.179 A. Moreo et al, Phys. Rev. , B43(1991)11442
3.180 N. Furukawa et al, J. Phys. Soc. Jpn. , 61(1992)3331
3.181 J. W. Chen et al, Phys. Rev. Lett. , 64(1990)595
3.182 G. Mante et al, Z. Phys. , B80(1990)181
3.183 J. C. Compuzano et al, in Workshop on Cuprate and Heavy Fermion Superconductros(Cologne 1993), J. Low Temp. Phys. , 95(1994)245
3.184 D. Coffey et al, Phys. Rev. , B42(1990)6509
3.185 S. Uchida et al, Physica. , C162-164(1989)1677
3.186 L. D. Rotter et al, Phys. Rev. Lett. , 67(1991)2741
3.187 W. Weber, Z. Phys. , B70(1988)323
3.188 H. Kamimura et al, J. Phys. Soc. Jpn. , 59(1990)3053
3.189 H. Kamimura, in: Proc. Conf. Towards the Theoretical Understanding of the HTSC. Treeste, July 1988, S. Lundqvist et al, eds, Int. J. Mod. Phys. , 1(1988) 699
3.190 A. Bianconi et al, Physica, C153-155(1988)1760
3.191 A. M. Oles et al, in: Recent Progress in Many Body Theories, I. Avishai, eds, Vol. 2(Plenum, New York, 1990)

第四章　正常态的反常特性与电子间的强关联Ⅱ：自旋关联

4.1　磁有序与自旋动力学概述

在高温超导材料中，表现强关联特性的磁有序及自旋涨落是高温超导体区别于常规超导体的最重要的特点之一．中子散射、核磁共振(NMR)、μ介子自旋共振(μSR)等的测量研究受到了特别的重视，它们有的是宏观平均探测，有的是微观局域探测，包括静态的和动态的(振荡及弛豫)．它们从不同的视角，相互补充，提供了磁有序、自旋涨落及自旋弛豫等的反常行为[4.1~4.4]，向传统理论提出了严重的挑战，成为研究注目的一个焦点．自旋关联及其涨落在输运性质中的反映，如自旋隙的变化趋势及对其本源的研究，也特别受到重视．

大量实验研究表明高温超导体中的电子(空穴)之间的强库仑关联，可能是导致正常态反常特性乃至超导态反常特性的重要原因．低能物理现象是由CuO_2层的电荷及自旋动力学所主导的、CuO_2层是高温超导材料共有的结构单元．复杂的“蓄电库”单元只是辅助单元，它提供或保证CuO_2层的适当载流子浓度．在CuO_2平面中电子(空穴)之间的短程库仑强排斥作用，主导着Cu自旋的有序现象，并对掺杂控制着的多余电子(空穴)非常的敏感，使得这些体系，随着掺杂的增加，从绝缘反铁磁体过渡到反常金属(有时称关联金属)，后者在低温处于超导态，再随着掺杂过渡到掺杂区的正常金属．此时已不见低温超导态．上述情况概括的表示在图2.1所示的相图中．

近几年，特别是进入90年代以来，研究的主要进展是实验数据

逐步趋向一致，主要是基于样品质量的提高，能制备出大块单晶及好的薄膜，使人们能识别出许多关键的本征的物理性质. 将各种实验手段和不同高温超导体材料的大量结果作比较、对照分析，有助于区分出那些只对某类材料特有的性质或对所有高温超导材料普适的性质. 例如超导转变温度达90 K 的所谓无穷层材料的出现，再次清楚的支持这样的认识："主要的物理性质是由二维 CuO_2层确定的"，这点适用于所有的高温超导铜氧化物. 当然也遗留着一些待解决的问题，例如，超导电性是单个 CuO_2平面的性质还是本质上是三维现象？这个问题仍有待解决，但是人们将注意力集中于 CuO_2平面，似乎抓住了关键.

强库仑相互作用着的电荷（电子或空穴）（以下空穴型超导铜氧化物为主，采用空穴描述方式，与用电子描述方式是完全等价的）的二维物理学已经吸引了大量的理论物理学家的卓有成效的理论工作，例如自高温超导体发现以来，第一性原理的计算已给出了微观的一组参数，说明需要正视并处理强电子关联. 磁化率、输运性质的反常的频率依赖，特别是高度各向异性——低维性，似乎都需要新的，至少是修正了的常规理论概念. 可以说近十年，在高温超导研究的带动下，是新概念、新理论及新方法大量涌现的丰产期，思想活跃的程度是历史上罕见的. 但是，应该指出目前尚未获得一个公认的理论框架，可以统一描述高温超导体的正常态性质，更不用说也包含超导态性质了.

主要的难点，或者说困扰人们的主要问题是所有高温超导铜氧化物都有一个与之（组分上）邻近的钙钛矿结构的母化合物，它们是绝缘体，在 CuO_2层的 Cu^{2+} ($3d^9$)局域磁矩有长程反铁磁序. 如上所述，相图表明改变掺杂空穴的浓度（通过离子置换或增加氧含量），这些母化合物过渡为所谓关联金属. 在这个浓度区域中，反铁磁自旋关联仍然保持着，是一种短程的反铁磁关联，关联的平均范围可用关联长度 ξ_s 来表征. 这种关联是二维的. 在下面将要介绍的中子散射实验中，可以看到典型的二维响应峰. 较锐的峰形，

即峰宽较小，表示自旋波的激发有一定的寿命，在有限的空间范围中传播. 有人据此认为，高温超导铜氧化物是一种掺杂了的磁性(反铁磁)绝缘体. 这里强调的是强关联特征. 然而，这个图象还必须与另一个重要事实协调起来，这就是关联金属相中有费米面存在. 费米面的存在通常被认为是单电子的特征. 它的存在已被光电子发射谱、正电子湮灭及德哈斯-范阿尔芬实验无可争辩的证实了，并显露出与能带论计算所预言的费米而十分接近. 费米面通常被认为是弱相互作用电子体系的或者说是常规费米液体的主要特征标识之一. 这样，如何把强关联及弱关联特征统一协调起来，成为困扰物理学家的核心问题. 人们思考着、争论着：是否关联金属仍可用常规费米液体描述?目前争论仍在继续中.

作为超导机制的前提条件的正常态性质在认识上的不一致，必然导致超导机制的不一致. 但是有一点似乎多数人已取得共识，就是人们认识到常规电子-声子耦合不再是正常态反常及导致高温超导电性的仅有的原因，甚至也不是主要原因. 虽然，电子-声子的作用总是存在的，声子仍然感受到超导凝聚并改变它的性质，但是，特别是由于观测到 T_c 以下准粒子寿命的迅速增加，说明正常态中电子-电子散射是主要的散射机制. 因为，电子-声子散射若是主要的甚至是仅有的散射，在 T_c 附近准粒子寿命应是变化不大的. 人们把注意力集中在电子-电子相互作用上. 下面我们将重点介绍电子-电子相互作用在磁性中的表现，即在相图中随掺杂增加，相伴随着的磁有序及自旋动力学性质是怎样演变的.

关于磁有序及自旋元激发的研究牵涉的实验手段较多，理论背景也有一定的难度. 企图概述高温超导体的这方面的性质，并勾画出一个简单的物理图象是不容易的. 例如目前关于这方面的综述文章很少说及体(静)磁化率 χ 的测量，就是因为涉及二维海森伯反铁磁理论的较全面的知识. 由于这个问题本身的重要性以及它典型代表了高温超导研究作为一个带动学科的作用，下面我们会适当作些介绍. 另外，主要由于篇幅所限，在以下的介绍中，我们

将以 La 系为主，兼及 Y 系等其他体系，后者主要用来突出异同；将以中子散射及核磁共振为主，兼及其他实验手段；将以实验为主，兼及一些理论概念. 当然，我们将以物理结果为主，免去实验及理论推导的细节. 在相图中，实际上被研究最多的区域是 AF 区及最佳掺杂区附近. 我们的介绍也会反映出这个事实. 欠掺杂区由于自旋隙及相分离问题带来的复杂性，情况尚不明朗；过掺杂区实验工作更少.

4.2 几个重要问题(以 La 系为主作介绍)

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$体系是研究得比较多的体系. 实验数据既多而且完整. 先介绍 La_2CuO_4中的3D(三维)长程反铁磁序、2D(二维)短程反铁磁关联，然后介绍随掺杂的演化，直到最佳浓度($x\approx 0.15$)区. 主要说明从公度到非公度响应的转变，及超导样品中仍保持着短程反铁磁关联的证据. 在介绍实验之前，有必要先谈谈实验探索手段. 这里涉及的有中子散射(NS)，包括弹性的和非弹性的，这些中子散射峰的位置、强度和宽度，以及随动量、能量、温度和掺杂量的演变及不同体系之间的异同. 它们为我们提供了相当全面丰富的信息，使我们可以获得交换相互作用 J、自旋波速 C、自旋刚度 ρ_s、自旋磁矩 μ、短程自旋关联长度 ξ_s，还可以告诉我们自旋隙、维度转变及标度律的信息. 其他探测手段给出重要的"补偿"信息. 比如，核磁共振，μ 介子自旋共振等局域探测手段，从动量求和(积分强度)的角度，χ 从静态的角度，喇曼(Raman)和红外从动量转移近为零的直接跃迁等方面给出了互补的更完整的信息.

4.2.1 反铁磁绝缘体 La_2CuO_4

相图(见图2.1)中 AF 区反铁磁奈耳温度 T_N 线的最大值，表明 La_2CuO_4 在 $T_N\approx 300$K 附近出现 3D 长程反铁磁有序，Vaknin[4,5]在高温超导铜氧化物刚刚发现不久，利用中子粉末衍射观测到了磁有序. 倒格子空间的3D 特征峰(100)(011)(120)

(031) 的出现及认真的模拟拟合，给出了如图4.1[4.3]所示的磁结构图. 图中给出的点阵常数 $a=0.5339\ \mathrm{nm}$，$b=1.3100\ \mathrm{nm}$，$c=0.5422\ \mathrm{nm}$，a，c 表示 CuO_2层内的晶格周期性. 近邻自旋反铁磁排列，构成3D 的长程序，自旋指向是与 c 平行或反平行的. Cu 自旋矩的大小定量给出 $\mu=(0.48\pm0.15)\mu_B$（在11 K 时），与自旋1/2的自由 Cu^{2+}离子的自旋矩估值$1.14\mu_B$相距甚远. 观测到的值较低，很可能来自于量子零点振动，因为用$s=1/2$的2D（二维）最近邻海森伯模型，计入量子零点振动，即可将数值1.14减少至0.68. 至于0.68与0.48之差，有人认为是 Cu 与 O 的共价效应，尚未有认真的计算.

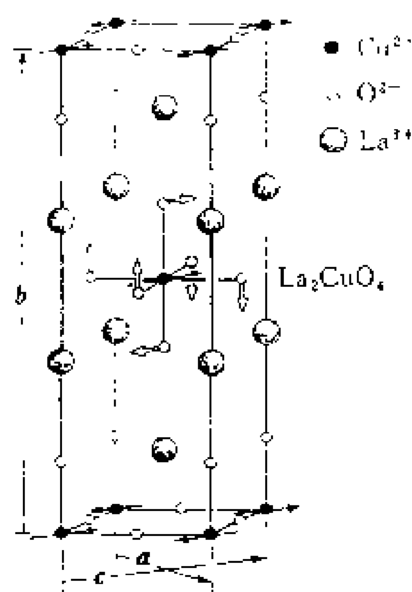


图4.1　La_2CuO_4的晶体结构和磁结构，氧上的箭头表示在正交相中的转动方向

图4.1[4.3]示出的磁结构，是在四方-正交(T-O)相变的基础上出现的，它伴随着 CuO 八面体的转动，这一相变已使单胞扩大一倍，与磁单胞完全重合. 理论上为突出磁结构，在 CuO_2二维平面内，常用（三维）磁有序出现前的四方格子表示. 磁有序出现相伴的磁单胞扩大，用倒格子空间出现附加峰来表示. 图4.2[4.170]给出了实空间及倒格子空间这种变化. 图4.3[4.3]给出的是3D 结构的2D 投影图. 实圆表示原有的核散射峰，空圈表示正交结构的超晶格峰，三角形表示的是磁散射峰，其中实三角表示的是沿自旋 s 方向相关的峰，空三角表示的是垂直于自旋 s 所在平面的相关峰.

图4.1的磁结构图只是粗略的，并不是真实的，仔细地说，还包含有倾斜(canting)成角效应[4.6]. 这是在磁场诱导的磁转变现象中证实的. 倾斜成角是指在 $T<T_N$，在图4.1的磁结构图的基础上，还存在一个垂直于 CuO_2的铁磁矩分量，对于每个铜离子为

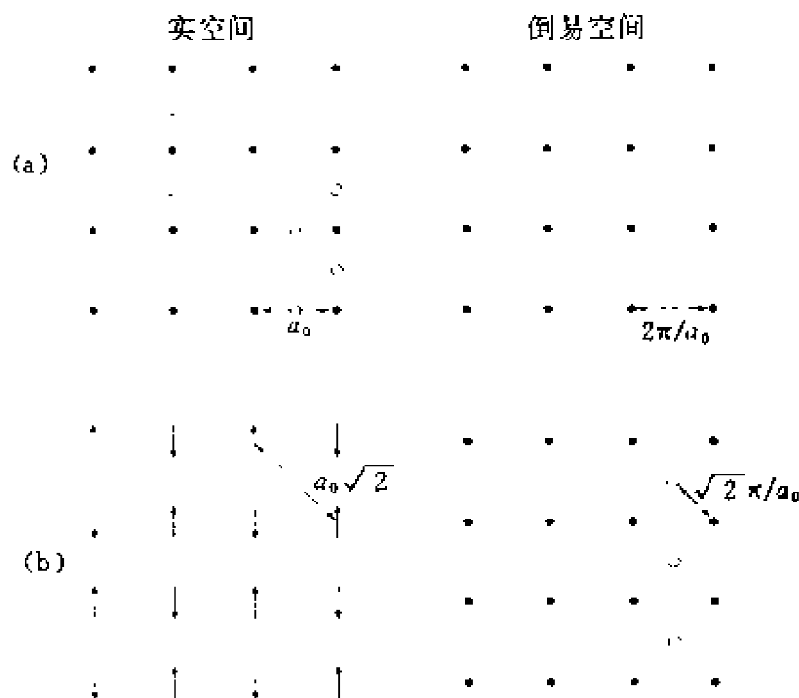


图4.2 (a) 高温超导材料中CuO_2平面的实空间和倒易空间点阵及其相互关系；(b) 磁有序在实空间和倒易空间的效应. $a_0=a/\sqrt{2}$

$(2.1\pm0.2)\times10^{-3}\mu_B$，在同一个$CuO_2$层中的各个Cu的自旋有相同的倾斜成角矩，不同的$CuO_2$层的倾斜成角取向是无序的. 在图4.1的磁结构图中只需把每一CuO_2层的自旋取向，都附加一个相同的垂直于CuO_2面的铁磁小分量即可. 当外加强磁场时(例如沿b方向，加入5 T的磁场)，倾斜成角取向变为有序的，即每一个CuO_2层的铁磁分量均沿b的方向. 图4.1中的体心原子(Cu离子)的自旋从平行于c，变为反平行于c.

上述的复杂结构，已被Thio T. 用修正了的海森伯模型，即加入各向异性作用项的海森伯模型[4.7,4.8]，给予了定量的说明，并给出了交换作用J的各个分量数值. 他们采用的哈密顿量形式是

$$\boldsymbol{H}=\sum_{(i,i+\delta)}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{J}_{nn}\cdot\boldsymbol{S}_{i+\delta},\tag{4.1}$$

$$\boldsymbol{J}_{nn}=\begin{bmatrix}J^{aa} & 0 & 0\\ 0 & J^{bb} & J^{bc}\\ 0 & -J^{bc} & J^{cc}\end{bmatrix},\tag{4.2}$$

$$|J^{aa}| > |J^{cc}| > |J^{bb}|,$$

$$J^{bc} \approx J_{nn}\phi_0,$$

式中，ϕ_0表示近邻位上晶场分裂能级间的交叠. 将上式展开后包含着反对称交换项$J^{bc}(S_i^b S_{i+\delta}^c - S_i^c S_{i+\delta}^b)$导致每层内自旋均匀倾斜，倾斜角$\theta = J^{bc}/2J_{nn}$，这里$J_{nn} = (1/3)(J^{aa} + J^{bb} + J^{cc})$，哈密顿量中的〈 〉表示只考虑最近邻的求和，$i$和$i+\delta$表示格点及其最近邻. $J^{aa} - J^{cc}$反映CuO_2层内的不对称，它是个小量，它与J^{bc}的共同作用使得自旋不再平行于c，而是在垂直于CuO_2面方向，有偏离c方向一个小的分量. 相邻CuO_2层的铁磁矩是沿垂直CuO_2面方向反铁磁排列的. 在外场作用下可以出现反铁磁向弱铁磁的转变，成为沿此方向的宏观弱铁磁体. 当场能与层间交换能相等时，转变将出现.

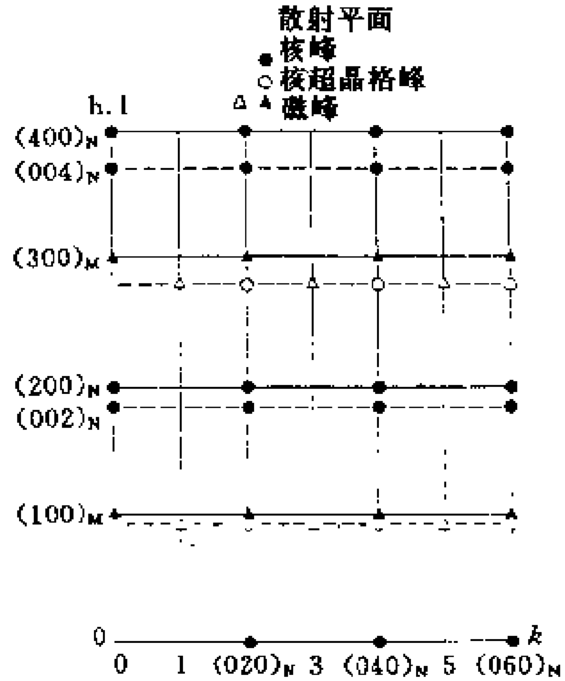


图4.3 La_2CuO_4倒易$a^*(c^*)-b^*$平面，叠加上正交相孪晶结构. 空圈和实圆分别表示核的反射和核的超晶格的反射. 空三角和实三角分别表示沿反铁磁调制方向和自旋方向的磁反射

根据较详细的平均场理论，他们也能计算很宽范围的磁性质，包括NS，χ等. 从这个计算及相关实验中获得的参数值是：

$$J_{nn} = 116\,\text{meV}, \qquad J^{bc} = 0.55\,\text{meV},$$

$$J^{ac} - J^{cc} = 0.004\,\text{meV}, \tag{4.3}$$

$$J_{\perp} = 0.002\,\text{meV},$$

式中$J_{\perp}$表示层间反铁磁耦合强度，是从反铁磁向弱铁磁转变的磁场值得到的. 这里我们得到了一个重要的关系式：CuO_2层内交换作用的主值$J = J_{nn}$、层间反铁磁耦合$J_{\perp}$与3D反铁磁温度T_N(300 K≈28 meV)有如下关系

$$J_{nn} \gg k_B T_N \gg J_{\perp}. \tag{4.4}$$

实验观测到的3D反铁磁长程序，即在$T \approx T_N$附近的情形，与通常的各向同性反铁磁体的情形不同，在那里，T_N就表示反铁磁耦合强度，当$T > T_N$时，体系处在顺磁态. 当$T \leqslant T_N$时，出现3D反铁磁长程序. 它们是各向同性的，面内耦合与面间耦合是相等的. 在La_2CuO_4中发生的情况就不同了，3D反铁磁的出现是在2D反铁磁已具有相当规模，具体地说是CuO_2层内短程关联长度已达20～30 nm的量级条件下，层间的弱的（小5个量级!）耦合就实现了3D的长程反铁磁序. 早期对于自旋磁化率曲线χ的迷惑与误解，就是由于未了解这个2D—3D跨越的特性造成的，这个问题由后来的中子散射等实验及认真的2D海森伯模型理论分析给予了完满的解决. 这一工作使人们坚信：$T=0$时，$s=1/2$的2D量子海森伯反铁磁（QHAF）有自旋长程序存在. 虽然至今尚无严格的解析证明.

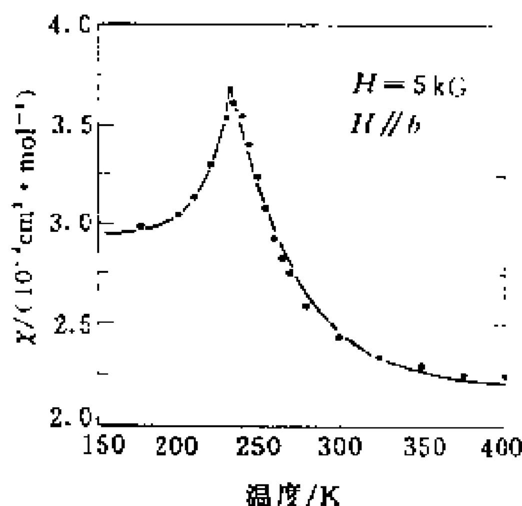


图4.4 La_2CuO_4单晶体磁化率与温度的关系（扣除了芯的贡献），实线是理论拟合线

图4.4[4.6]所示的体（静）磁化率的温度变化情形，已扣除了芯的贡献等，可以认为是反映自旋磁化率的贡献. 在240 K的峰对映着该样品的T_N，$T < T_N$时是3D反铁磁序. 这曲线不具备各向同性海森柏反铁磁的一般特征. 如前所述，必须引入各向异性D-M（Dzyaloshinskii-Moriya）项，才能给出较好的拟合. 严格地说要从体磁化率获得自旋的贡献χ_{spin}，需要扣除许多贡献：

$$\chi_{bulk} = \chi_{spin} + \chi_{core} + \chi_{VanVleck} + \chi_{Landaudiamag} + \chi_{impur}, \tag{4.5}$$

式中χ_{impur}是样品中磁性离子（杂质）的贡献，主要是稀土离子，服从居里-外斯定律，容易将此项扣除；χ_{core}是来自闭壳离子的拉莫

(Larmer)抗磁(如 La^{3+}离子、氧 O^{2-} 离子及 Cu^{2+}离子的闭壳层|Ar|的贡献);至于 $\chi_{VanVleck}$项,除非有近基态的激发能级存在,通常是二级小项,小几个量级;χ_{spin}及 $\chi_{Landaudiamag}$均来源于非闭壳的阶电子及导电子.计算表明,Landau 抗磁磁化率为泡利(Pauli)顺磁磁化率的1/6左右,是个小量.再考虑到过渡金属元素的轨道淬灭,非闭壳的外层部分的贡献主要来自于自旋,因而可以从体磁化率中提取出 χ_{spin}这一主要贡献.因为需要扣除的贡献项较多,难免引入较大的误差,定量的特征往往不能作为主要的依据.定性的特征仍然能给出重要的信息,如上所述的3D 的反铁磁尖峰,以及掺杂成为金属后的非费米液体行为,$\chi(T)$不再如费米液体理论预言的那样保持为常数,而是随温度下降而下降,这是向费米液体理论的重要挑战之一.

关于磁有序及自旋涨落的重要信息主要来自中子散射.直到90年代制备出高质量大单晶后,中子散射才为我们提供了大量的可靠的信息.

人们知道,外层价电子及传导电子的各种双粒子关联函数是材料的最基本性质,这些函数大都有简单的定义,但除了一个外均很难直接测量,或至多是在一定的限制条件下比如长波极限下是可测的.上述这个例外就是磁关联函数,它可以通过中子散射而直接测量,而被选中来研究磁有序及自旋动力学的实验方法也恰是中子散射.在众多的实验工具中中子散射是独特的,因为只有它能允许(至少是原则上)确定自旋结构因子的全频率、全动量空间、全温区的依赖关系.

中子是不带电荷的一种基本粒子,它满足常规的色散关系 $E=\hbar^2k^2/2m_n$, m_n为中子质量,$m_n=1.84\times10^3\,m_e$, m_e为电子质量.例如,能量为5 meV 的中子,相应的波长为0.405 nm,飞行速度为976 m/s.这样的中子能够看到晶格的周期及磁有序的周期,在适当的动量守恒及能量守恒条件下,可以与自旋体系相互作用,吸收或放出自旋元激发磁波子,从而可以测量到自旋系统的响应函数

——双粒子自旋关联函数．认真的理论已经给出了中子散射强度 I 正比于散射横截面 $\partial^2\sigma/\partial n_f\partial\omega_f$，散射横截面与自旋结构因子 $S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)$ 有直接的关系，而自旋结构因子是由双粒子自旋关联函数定义的，是双粒子自旋关联函数的时空傅氏变换，即

$$I \propto \frac{\partial^2\sigma}{\partial n_f\partial\omega_f} \propto \frac{k_f}{k_i}\sum_{\alpha\beta}(\delta_{\alpha\beta}-\hat{q}_\alpha\hat{q}_\beta)S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega), \tag{4.6}$$

$$S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\sum_{R}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}\langle S_0^\alpha(0)S_R^\beta(t)\rangle, \tag{4.7}$$

式中 $\boldsymbol{k}_i,\boldsymbol{k}_f$ 分别表示中子入射和出射动量；$\delta_{\alpha\beta}-\hat{q}_\alpha\hat{q}_\beta$ 是确定有序自旋取向的因子；α,β 是自旋分量；$\hat{q}=\boldsymbol{q}/|\boldsymbol{q}|$，$\boldsymbol{q}$ 是动量转移；$\hbar\omega$ 是能量转移(即分别表示磁波子的动量和能量)；(4.6)式中未写出的部分(预因子)，除常数外还有自旋相关的原子形状因子及德拜-沃勒(Debye-Waller)因子．根据涨落耗散理论，自旋结构因子可以表示为两部分之和：

$$S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{\pi}(n(\omega)+1)\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) + S^{\alpha\beta}(\boldsymbol{q})\delta(\omega). \tag{4.8}$$

式中右边第一项是静态的(无穷长时间的)双自旋关联部分，是来自自旋平衡自旋位形的贡献，是与中子弹性散射相关的项；式中右边第二项是动态的贡献(可以是振荡的也可以是弛豫的贡献)，是非弹性散射相关的项；$n(\omega)$ 是玻色-爱因斯坦(Bose-Einsten)函数；$\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$("表示虚部)中的 α,β 表示其分量，这个动力学响应 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$ 是由于激发，这些激发可以是有序磁体中的自旋流，也可以是费米液体中的电子空穴对等等，允许范围很广的各类激发．这些激发可以被写为满足布洛赫-海森柏(Bloch-Heisenberg)运动方程的自旋自由度的平均，也可以被写为系统量子本征态的连接态密度(JDOS，Joint Density of State)．当经典的论证适用时，前者是有效的，当经典论证不适宜成立时，后者是有效的．铁磁体中的自旋波和稀土离子的晶场激发分别是两种情形的典型例子．

对于一个量子系统，在 $T=0$ 时，本征态记为 $|j\rangle$，本征能量为

E_j，基态是$|0\rangle$，

$$\chi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)=\sum_j \frac{\langle 0|S_q^\alpha|j\rangle\langle j|S_q^\beta|0\rangle}{E_j-E_0-\hbar\omega+\mathrm{i}\varepsilon}, \tag{4.9}$$

S_q 是对应 $\boldsymbol{q}$ 的自旋密度算符，因为矩阵元出现在方程中，中子散射可以给出激发态波函数以及它们的能谱的信息.

还有一些与 $\chi(\boldsymbol{q},\omega)$的积分形式相关的测量，有时是很有用的. 比如

$$\begin{aligned}\widetilde{S}_q&=\int \mathrm{d}\omega(n(\omega)+1)\chi''(\boldsymbol{q},\omega)=\int \mathrm{d}\omega S(\boldsymbol{q},\omega)\\&=\sum_{ij}\langle S_i(0)S_j(0)\rangle\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)],\end{aligned} \tag{4.10}$$

这是等时关联函数，即在典型瞬间($t=0$)的磁化图型的傅氏变换，是(4.8)式中右边第一项相关的量. 又如

$$\begin{aligned}\chi''(\omega)&=\int \chi''(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{d}q^3\\&=\sum_i(1+n(\omega))\int \mathrm{d}t\langle S_i(t)S_i(0)\rangle\exp[\mathrm{i}\omega t],\end{aligned} \tag{4.11}$$

是局域矩响应函数，就是说系统典型位置处的响应函数. 公式可以直接比较中子散射结果以及 μSR，NMR 等的局域探察的数据. 例如，核自旋点阵弛豫实验，测量的是弛豫率

$$1/T_1\approx(1+n(\omega_0))\chi''_0(\omega_0),$$

共振频率 $\omega_0/2\pi=10^7\,\mathrm{Hz}=4.14\times10^{-5}\,\mathrm{meV}$，远小于非弹性中子散射中的能量转移量级0.1～1 meV. 又如柯西(Cauchy)公式中：

$$\chi(\boldsymbol{q},\omega)=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int\frac{\chi(\boldsymbol{q},\omega')}{(\omega-\omega')}\mathrm{d}\omega', \tag{4.12}$$

可以据此从中子散射数据来计算 $\chi(\boldsymbol{q},\omega)$的实部. 其中特别是零频响应

$$\chi'(\boldsymbol{q},0)=\frac{1}{2\pi}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega}\chi''(\boldsymbol{q},\omega) \tag{4.13}$$

是体磁化率在长波极限情形所测量的，对一个经典系统，kT 远远大于系统的任何一个典型能量，有

$$\chi'(\boldsymbol{q},0) = \hbar(k_B T)^{-1}\widetilde{S}_q. \tag{4.14}$$

做了上述简单的理论准备之后，可以看出中子散射的强度或者横截面，可以给出静态的以及动力学磁化率 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$的信息. 这个磁化率的虚部常包含在大多数理论以及许多导出量之中. 微观理论给出的 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$表达式可以与中子散射的结果进行比较，以检验理论模型的正确性. 半经验的理论，如 Varma 的猜想，猜出 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$的形式，并据此已经推演出关联金属的大部分反常行为，他的猜想可由实验来检验. 总之，$\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$成为理论与实验的主要桥梁，因而，从中子散射实验上令人信服的获取信息是至关重要的. La_2CuO_4大的高质量单晶的中子散射结果，清楚地告诉我们许多十分重要的信息. 例如，3D 静态反铁磁有序、2D 的短程自旋动力学关联、非弹性的动力学响应是公度的、峰宽给出的关联长度随温度的变化与 $s=1/2$ 2D QHAF 的理论结果惊人的符合以及近来观察到自旋隙等等.

图4.5[4.3]示出的是测量中采用的几何配置关系. 调节测量系统使得出射中子保持与 CuO_2平面垂直，即 $\boldsymbol{k}_f /\!/ \boldsymbol{b}^*$. 转移给晶体的动量保持在 CuO_2平面内，用 q_{2D}表示. 实圆表示的是观察到的磁布拉格(Bragg)峰的位置(如(100)，(011)，(120))，空圈表示的是核散射峰的位置. 入射中子能量 $E_i=13.7$ meV

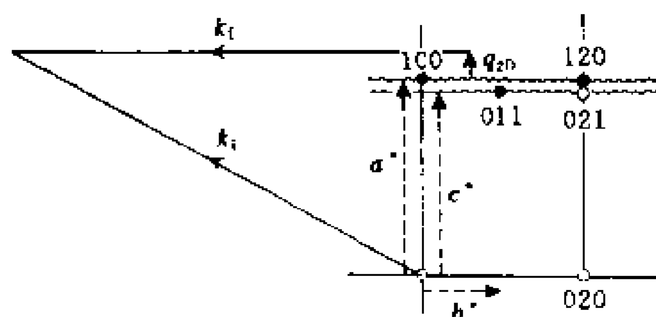


图4.5　中子散射测量中采用的几何配置

图4.6[4.3](a)(上)示出的是在200 K($T_N=195$ K)下测量的3D磁峰(100)，沿垂直于 c 方向扫描的结果，为了研究反铁磁有序向

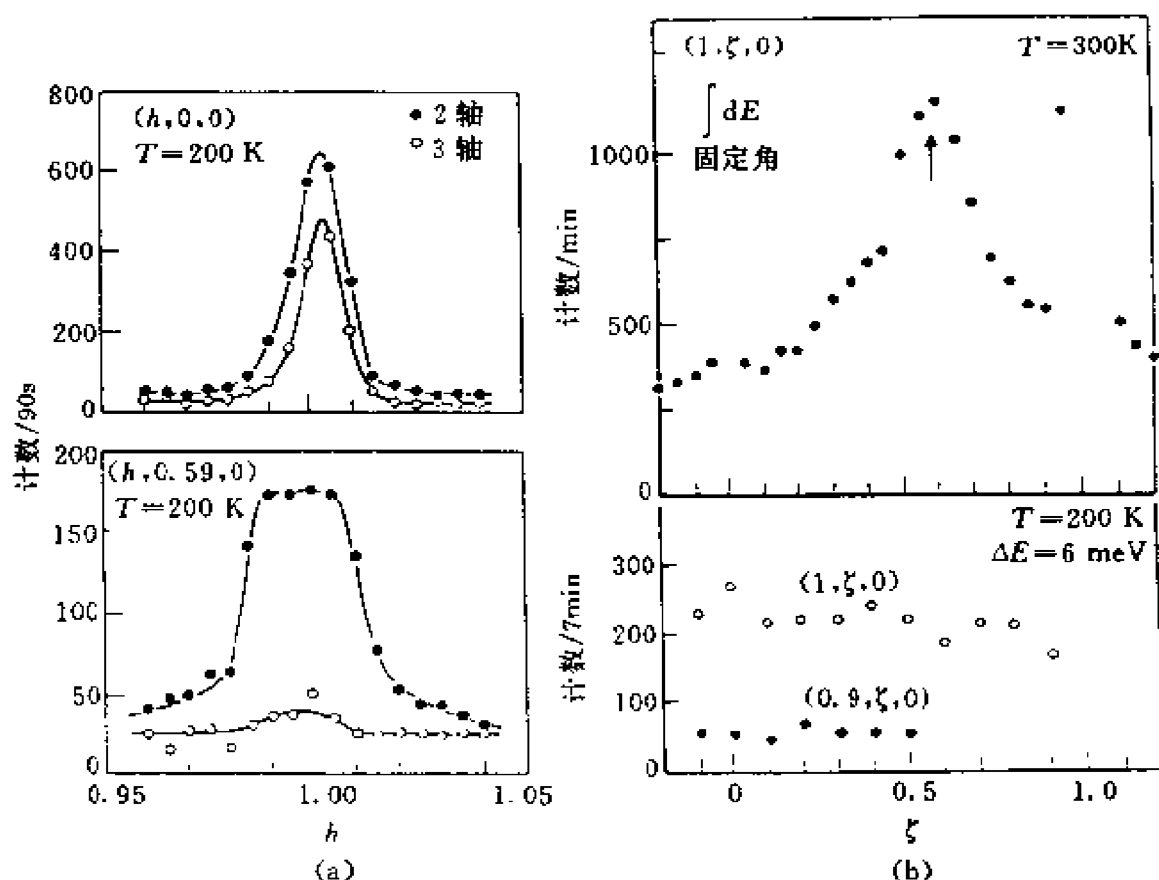


图4.6 (a) 上图和下图分别表示经过三维(100)峰(上图)和二维棒(下图)的双轴及三轴扫描;(b) 上图表示沿(1,ζ,0)棒扫描,$T=300$ K. 下图表示沿 b^* 扫描,能量转移为6 meV

题,测量设置在能量转移 $\omega=0$处,图中两条曲线分别表示三轴谱仪和双轴谱仪的测量结果,纵轴表示的是测量90秒中累积的接收中子计数,三轴谱仪的结果略低,对应的是多加了石墨分析器的附加通量损失.

图4.6(a)(下)示出的是在200 K 下测量的2D 磁散射峰. 平行于 $\boldsymbol{b}$ 的动量分量取为0.59(此处对应有最强的峰,见图4.6(b)(上)). 这个非典型的3D 峰,恰是2D 峰的代表,常称为二维棒(2D-rods). 在200 K 既能观察到3D 峰,又能观测到2D 峰,表示在相变点附近的涨落行为. 详细的温度变化,示于图4.7[4.3]中,对应着3D-2D 峰的此长彼消. 当温度很高于 T_N 时,3D 峰基本上不可见.

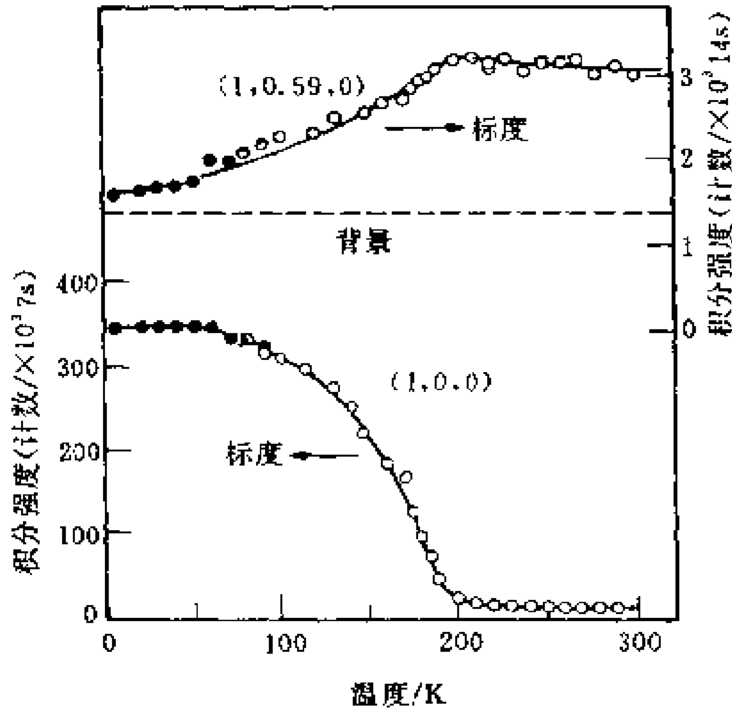


图4.7 三维(100)反铁磁布拉格(Bragg)峰和二维(1,0.59,0)棒的积分强度随温度的变化

在 T_N 以下,2D 峰逐渐减弱. 图4.6(b)(下)是在固定的能量转移($\omega=6$ meV)下,沿 **b** 方向扫描的结果(改变 ζ). 明显的散射出现在(1,ζ,0)各位置,同时,(0.9,ζ,0)即偏离开二维棒(2D-rods)时,散射强度只有背景的水平. 如理论预言的,在固定能量 $E=6$ meV,沿(1,ζ,0)的散射,扣除几何因子后,应是与 ζ 无关的. 实验证实了这些动力学自旋涨落是具有纯2D 特征的. 用 $s=1/2$的最近邻2D 方点阵 QHAF 的哈密顿量来描述这个绝缘磁体,它可以给出有序态中的非弹性自旋波激发谱,即自旋波的色散关系是

$$\hbar\omega_0(q_x,q_y)=J\{4-[\cos(q_x a_0)+\cos(q_y a_0)]^2\}^{1/2},\tag{4.15}$$

此方程的特性是对反铁磁波矢量的小的偏离,并且有 $|\delta q|=((dq_x)^2+(dq_y)^2)^{1/2}$,能量线性趋于零,线性斜率是自旋波速

$$C=\sqrt{2}Ja_0/\hbar.\tag{4.16}$$

将上述的在一个磁布拉格(Bragg)点附近的自旋波的色散关系描出，应是一个锥形，锥形的张角由自旋波速 C 确定，参见图4.8(a). 这种以布拉格峰为中心的自旋波响应，通常称为公度的响应，由于张角太小，在分辨率较小时，是无法用热中子散射来分辨的. 在测量技术改进后，图4.9给出分辨了的色散关系.

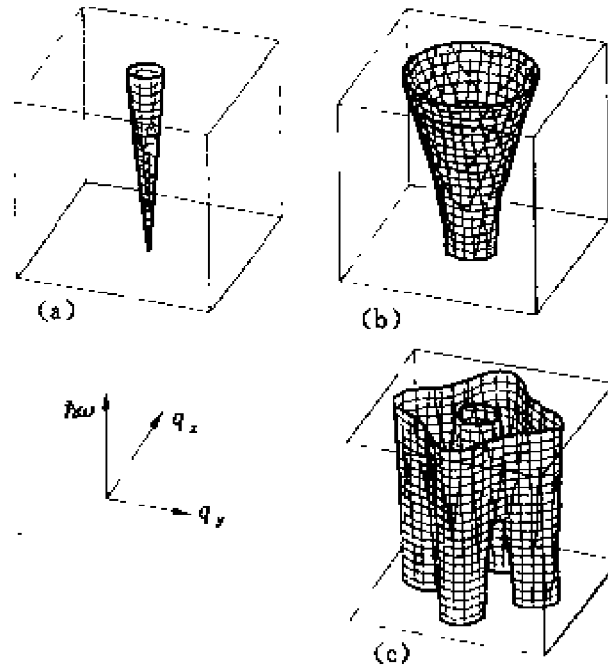


图4.8 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$磁化率虚部随组分 x 的演变. (a)纯 La_2CuO_4中自旋波的极点；(b)$La_{1.95}Sr_{0.05}CuO_4$中的过阻尼公度涨落；(c)超导样品 $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$中的非公度涨落[4.51]

与反铁磁峰相比，4.9(b)图的100 meV 的峰对应的动量值是 $\pm 1\,\text{nm}^{-1}$，给出的自旋波速 $C=\omega/|\boldsymbol{q}|=0.1\,\text{eV}\cdot\text{nm}/\hbar$，这个自旋波速的值是“直读”图4.9[4.10]而得到的，与更精细的分析散射横截面而得的值相去不远，这个精细分析的结果给出在296 K(样品的 $T_N\approx 325$ K)的自旋波速是

$$C=\begin{cases}(0.075\pm 0.003)\text{eV}\cdot\text{nm}/\hbar & (296\,\text{K}),\\(0.085\pm 0.003)\text{eV}\cdot\text{nm}/\hbar & (5\,\text{K}),\end{cases}\qquad(4.17)$$

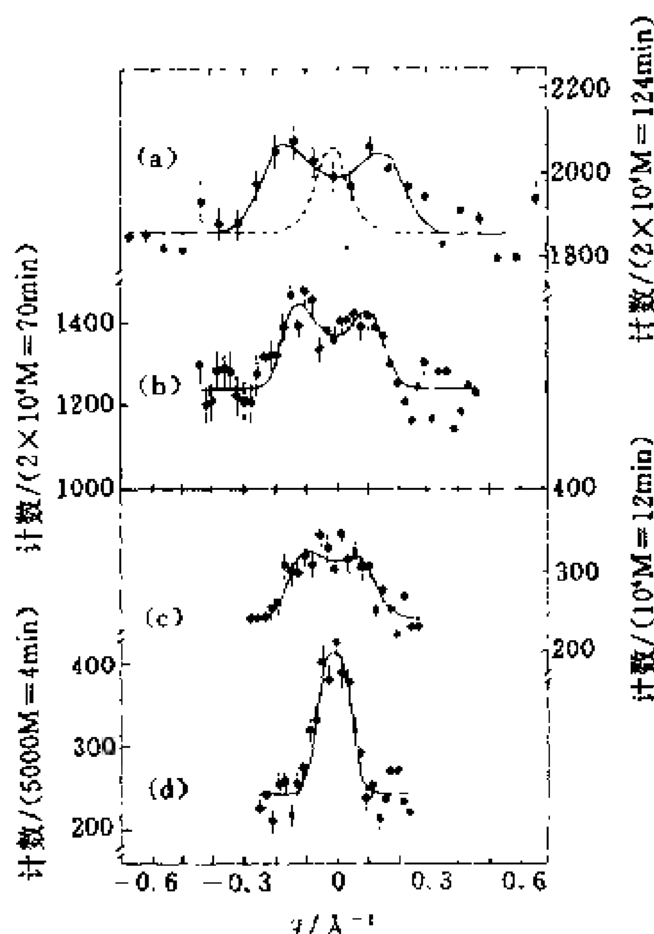


图4.9　室温(296 K)纯 La_2CuO_4 中自旋波散射的等能扫描. (a) $\hbar\omega=140$ meV, (300); (b) $\hbar\omega=100$ meV, (201); (c) $\hbar\omega=50$ meV, (201); (d) $\hbar\omega=30$ meV, (100)

在通常的感兴趣的能量范围，自旋波是传播模，因为自旋关联长度 ξ_s，比自旋波长大得很多

$$\xi_s > C/\omega . \tag{4.18}$$

前面已经指出，在 T_N 附近，ξ_s 可达几十 nm.

从上面看出，实验与理论的吻合是很好的，在这里我们再就 $s=1/2$的2D QHAF 理论问题作些补充.

量子海森伯反铁磁(QHAF)问题自从现代量子力学及统计力学问世以来就是一个研究的课题，几十年来取得了很大的进展，不

能在这里详述. 其中2D 问题,从本世纪50年代初期,发展了自旋波理论[4.11,4.12]. 适用于大自旋的反铁磁基态. 自旋波理论基于两个基本假设:(1)在 $T=0$ 时存在长程序;(2)在经典奈耳(Neel)态附近的量子涨落的幅值是小的,这些就是所谓的自旋波近似条件. 因为这个理论是采用 $1/(ZS)$ 的幂展开形式,Z 是配位数,理论的适用性取决于系统的自旋及维度,60年代[4.13,4.14]证明了2D 及2D 以下系统,热涨落阻止了在 $T=0$ 时的长程序的存在(严格说是在有连续对称变换的系统中). 然而,2D QHAF 基态($T=0$)的情形仍是不清楚的. 已有大量的理论工作研究了 $s=1/2$ 的2D 体系,可能诱发足够大的量子涨落,甚至在 $T=0$,也可能使系统无序化. 例如70年代,安德森[4.15]曾预言量子无序的存在,在当时,从实验上不可能分辨出自然界是否不存在 $s=1/2$ 的2D QHAF 系统. 经过许多研究,人们发现 K_2NiF_4(四方,$s=1$)情形,可以看成是最近邻2D 四方点阵 QHAF(2D SLQHAF)的最好的实例[4.16]. 接着对这个材料进行了认真的研究,包括中子散射的广泛的测量和分析[4.17~4.19]. 理论上也对于自旋 $s\geqslant 1$ 的自旋最近邻2D QHAF 系统证明了存在有序的基态(证明对于四方点阵及六角点阵成立)[4.20~4.22]. 然而一直仍没有关于 $s=1/2$ 的严格证明,但是似乎有某些实验的"外在"的证据说明 $s=1/2$ 在 $T=0$ 有长程序,这就是自高温超导问世以来近十年研究中包含着的重要进展. 在实验和理论的相互帮助下,已经对静态及动态的低温性质有了较完善的理解. 详细些说,1986年 La 系铜氧超导体的发现后不久,中子散射实验很快就证实了 La_2CuO_4 是第一个被实验上认知的 $s=1/2$ 的2D SLQHAF 的实例[4.23,4.24]. 在这些实验的激励下,Chakravarty-Halperin-Nelson(CHN)在1988年和1989年发表了他们的标度理论[4.25,4.26]. 这个理论对2D SLQHAF 的(包含任何的 $s=1/2$)自旋系统预言了关联长度及静态结构因子峰强度的温度依赖关系. 接下来又有人扩充了这个理论,给出了动力学结构因子,并利用二维量子非线性 σ 模型(2D QN-Lσmodel)[4.28]计算出低温关联长度的

精确表达式，这个预言已被一组在 La_2CuO_4 样品上精心安排的较精确的实验所证实[4.29,4.30]（见图4.10[4.37]）．只是在高温区误差较大．这个理论，也在 K_2NiF_4 这个 $s=1$ 的系统上被发现，可以很好地描述关联长度及峰强度[4.31]．特别值得指出的是，$Sr_2CuO_2Cl_2$ 是比 La_2CuO_4 更理想的一个 $s=1/2$ 2D SLQHAF 系统，因为它保持四方结构直至很低的温度，CuO_2 层之间的距离更大，为 1.5591 nm，因而，必须附加到2D 海森伯哈密顿量中的，为了描写3D 磁性的附加项更加不重要．还有 $Sr_2CuO_2Cl_2$ 很难被掺杂，多余载流子对 CuO_2 层磁性的影响大大减少，提供的数据允许人们在上述理论进行最直接的比较[4.32~4.36]．

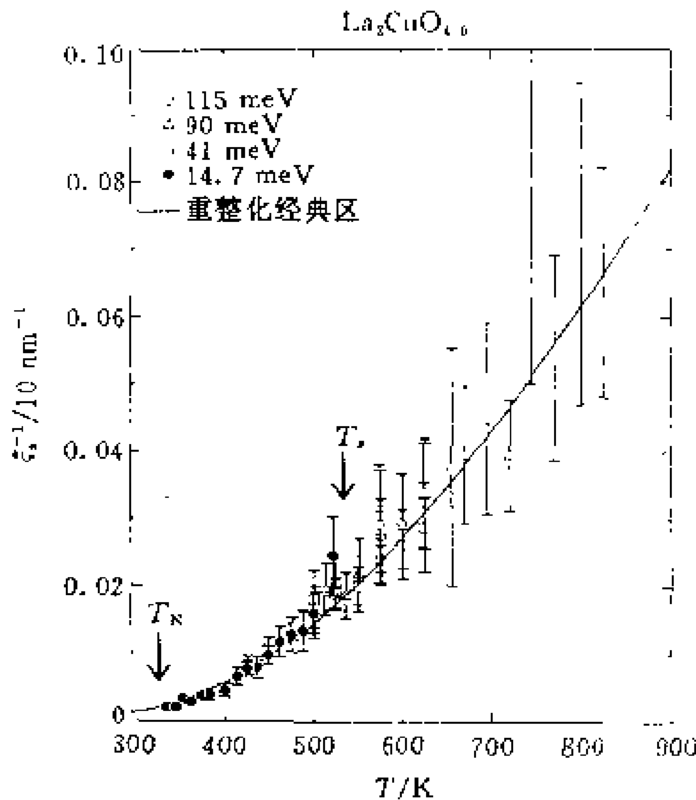


图4.10　自旋关联长度倒数 ξ_s^{-1} 随温度的变化（La_2CuO_4）．实线是方程（4.2）的结果，取 $J=$ 135 meV．箭头表示奈耳（Neel）温度和结构转变温度

人们高兴地得到了相干长度的数据与理论的极好的吻合，见图4.11[4.2]，图中 κ 即 ξ_s^{-1}．也与蒙特卡罗模拟和级数展开结果吻合得很好．CHN 理论被改进了的关联长度（严格说是经典重整化区域的）公式是

$$\frac{\xi_s}{a}=\frac{e}{8}\frac{C/a}{2\pi\rho_s}\exp(2\pi\rho_s/T)\left[1-\frac{T}{4\pi\rho_s}+O\left(\frac{T}{2\pi\rho_s}\right)^2\right],\quad(4.19)$$

ρ_s 是自旋刚度，C 是自旋波速，这两个量与交换相互作用 J 的关系，现在已从 $s=1/2$ 最近邻2DSLQHAF 精确给出为

$$C=1.18\sqrt{2}Ja\cdot 2\pi\rho_s=1.15J, \tag{4.20}$$

代入(4.19)式后得到

$$\frac{\xi_s}{a}=0.493\mathrm{e}^{1.157/T}\left[1-0.43\left(\frac{T}{J}\right)+O\left(\frac{T}{J}\right)^2\right]. \tag{4.21}$$

$Sr_2CuO_2Cl_2$的详细实验显示出了极好的附合[4.37].

值得一提的是，NMR实验[4.38]提示的$T>600$ K应有重整化经典区向量子临界行为$\xi_s\approx 1/T$的跨越. 中子散射实验未见此跨越. 说明需要理论的进一步的改进或完善.

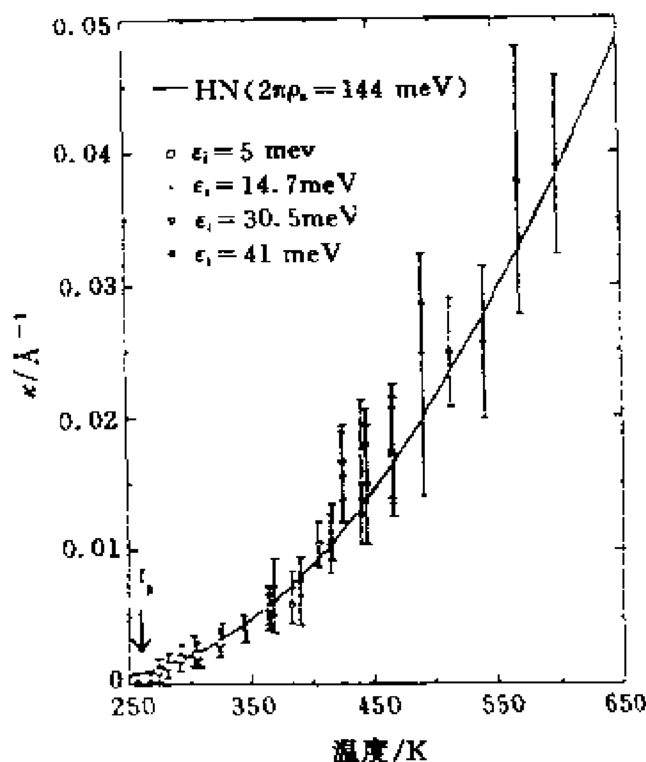


图4.11 自旋关联长度倒数κ随温度的变化($Sr_2CuO_2Cl_2$). 实线是方程(4.21)的结果，取$J=125$ meV，晶格常数a取各温度下的测量值

我们小结一下这部分的内容：

我们介绍了3D反铁磁体长程序的磁结构. Cu自旋方向基本躺在CuO_2面内，与面内长轴c平行或反平行(还有一个铁磁小倾角，沿垂直CuO_2面方向)；Cu自旋矩数值是$(0.48\pm0.15)\mu_B$；用各向异性海森伯模型拟合出交换相互作用的$J_{nn}=116$ meV，$J^{bc}=0.55$ meV，$J^{aa}-J^{cc}=0.004$ meV，$J_{\perp}=0.002$ meV，从而给出了$J(=J_{nn})\gg k_BT_n\gg J_{\perp}$的重要关系，它反映出$La_2CuO_4$是从2D向3D有序地跨越，在$T_N$以上仍存在着强的短程自旋关联，关联长度仍有数十nm的量级. 在稍详细的介绍了中子散射方法后，介绍了La_2CuO_4的散射峰的3D及2D特征的温度变化；动力学的公度特征：自旋波拟合的自旋刚度及自旋波速的量级. 最后介绍了在高

温超导研究带动下 $s=1/2$的2D QHAF 实验及理论研究的重大进展，突出显示了高温超导领域的研究作为凝聚态相关领域的带动学科的地位.

下面我们就转入掺杂 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$，$x\neq0$体系的研究.

4.2.2 掺杂样品

图2.1所示的相图中清楚地表明，空穴掺入到 CuO_2平面十分有效的破坏3D 反铁磁态，很低的空穴浓度就足以压低 T_N. 多余空穴所负载着的自旋破坏了 Cu 离子间的反铁磁交换作用. 最简单的图象是多余空穴处在氧位，它与最近邻的两个 Cu^{2+}自旋都形成自旋单重态，因而这两个 Cu^{2+} 自旋成为了平行排列，局部破坏了 Cu^{2+} 格子的反铁磁的排列序. 伴随着长程反铁磁序的消失，进入了绝缘相与金属相的过渡区. 目前无论实验上还是理论上均须作出努力以便较好地确定绝缘-金属转变附近的行为. 这个区域中伴有相分离出现，超过使反铁磁长程序完全消失的临界浓度后，高温超导电性开始出现. 这个过渡区的宽度随不同的样品而不同，Y 系的过渡区宽度是很窄的. 在超导区，有一个最佳的组分，在这组分之下 T_c 达到最大值；在它的两侧 T_c 明显下降的区域，分别称为欠掺杂区和过掺杂区. 在过掺杂区，进入了正常金属态和非超导态. 在前面我们已提到，体静磁化率 $\chi(T)$在未掺杂的纯 La_2CuO_4样品的行为及其反常，不在这里重复，图4.12示出一系列掺杂样品 χ 的温度依赖(也包括 Y 的系列样品)，图4.12(a)与图4.4所示相同，指明240 K 的峰是变为3D 反铁磁长程序的信号，这个特别的磁化率峰. 不具备各向同性海森伯反铁磁体的一般特性. 而被归因于 D-M 各向异性相互作用. 对于掺杂样品($x\geq0.02$)这个峰已不存在，在图4.12(b)的系列样品中，比如$0.15<x<0.02$显示的是另一种展宽的平滑的极大，这个极大随掺杂量 x 减少而向高温区移动，直到实验上可测量的高温区上限. 这个一般的行为，已经由

$s=1/2$的2DSLQHAF 理论所阐明[4.39]. $\chi(T)$的极大值大约在交换相互作用 J 的温度量级. 然而，$J\approx1500\,\mathrm{K}$，当然实验上无法接近这个温度，因为 La_2CuO_4已经化学分解. 所以2D 海森伯模型的理论结果无法用测量未掺杂的 La_2CuO_4的 $\chi(T)$来证实. 但是随着 Sr 掺入量的增加，$\chi(T)$保持其一般形状，最大值随 x 增加向低温移动，而在实验上进入可测量区[4.40]，如果设想自旋交换相互作用 J 随 x 掺入空穴使之减少，$\chi(T)$的行为不就难定性地理解了. 而且 QHAF 理论早已给出[4.12]，在 $T=0$时，$\chi\propto1/J$. 这样，如果有效的交换相互作用由于掺入空穴而减少，至少在低温(即接近理论预言的温度$T=0$)χ 应是随 x 而增加的. 这的确是 La_2CuO_4材料的数据所显示的. 对于 $x>0.2$，$\chi(T)$仅随温度单调地变化，在这个区域，极大值已被居里行为所掩盖，居里行为当 x 增加时，变得更强[4.41].

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$化合物的 $\chi(T)$ 显现出有相似的行为，示于图4.12(c)中. 然而，最高 T_c 的样品，氧含量近7，似乎已接近了基本上与温度无关的泡利(Pauli)样的磁化率. 有人企图由此得出结论：这种材料中的反铁磁关联不再重要了. 这个结论是值得商榷的. Y 系中的交换能与 La 系有相同的数量级. 关于 $\chi(T)$的研究远不充分，不足以达到据此下结论的程度. 有人从 CuO 链的贡献中可以解释这种行为. 更重要的是应该与其他的实验数据综合起来建立合理的图象. 且不举更多的证据，中子散射实验已明确指出，在超导样品中，强的自旋关联仍然存在.

中子散射等实验研究 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$和 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$已显示出对于小的掺杂量，例如 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$，$x\approx0.02$，反铁磁长程序被公度的短程自旋关联所取代. 在稍大掺杂量的金属样品中，甚至最佳组分样品中也亦检测到磁散射，检测到的不再是传播着的自旋波激发，而是表现为一种宽的自旋激发谱，例如 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$样品，在低温下，能量从28 meV 扩展到45 meV. 很明显，它说明动

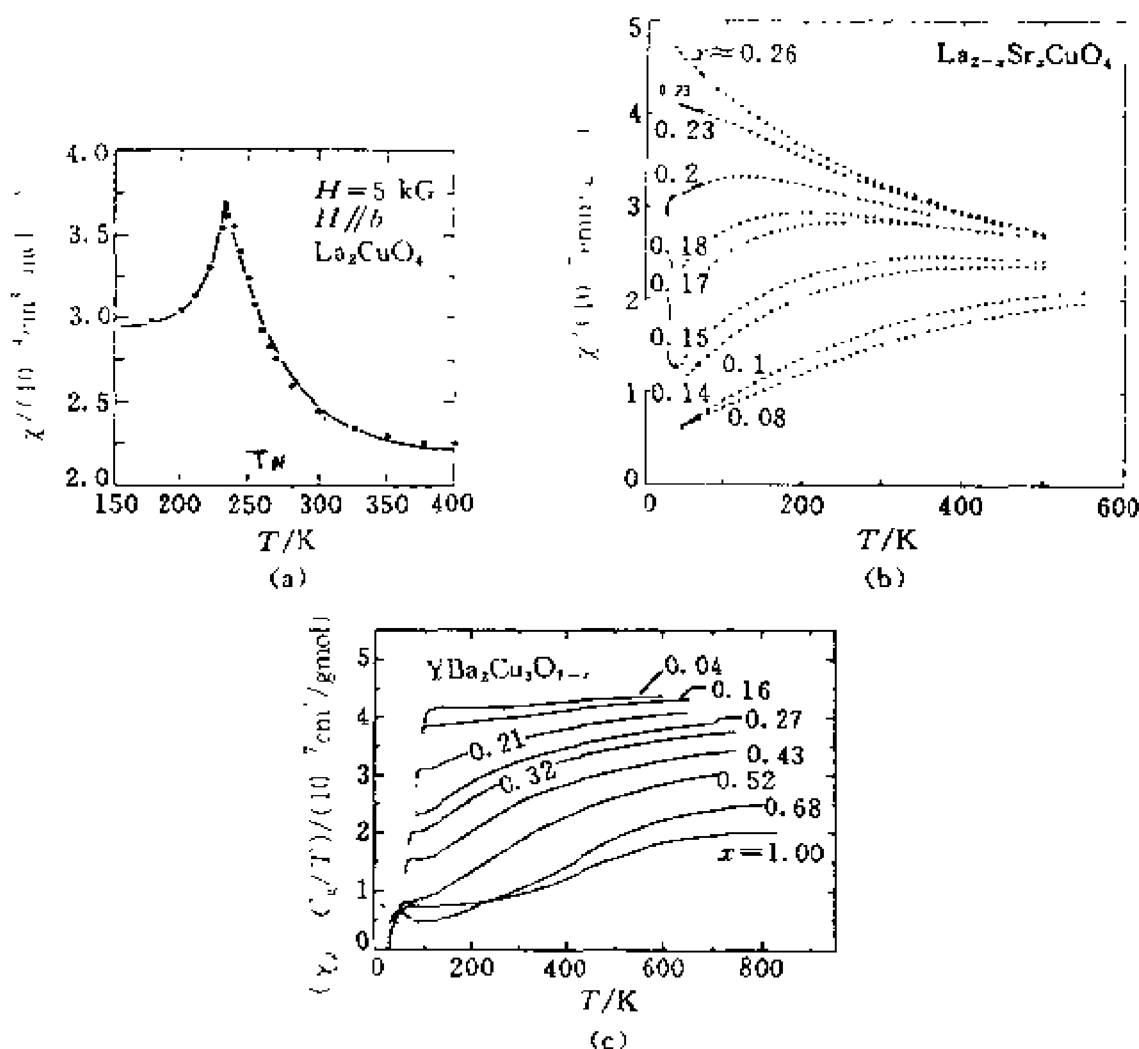


图4.12 体磁化率随组分及温度的变化. (a) $La_2CuO_4(T)$; (b) $La_{2-x}Sr_xCuO_3(x,T)$; (c) $YBa_2Cu_3O_{7-x}(x,T)$①

力学的自旋关联在超导态中仍然保持，虽然尚没有完满的理论解释它. 当掺杂进入金属掺杂浓度 $x>0.05$时，在低温 $T<100\,K$ 时 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的磁布拉格(Bragg)峰展宽并变成多峰结构，具体说

① 体磁化率 χ 是无量纲的；图中标以有量纲的单位形式是沿袭实验工作的常规，表示实验的条件情况，以便引用时参照，不同的表示法，是需要读者了解和掌握的. cm^3/mol 表示在一个 cm^3中每个 Cu 离子对应的数据值. emu/g 表示是每克样品的数据，换算成 SI 单位，数据需乘4π. ——作者

变成四峰结构，如图4.13所示（它接近图4.8(c)情形）.

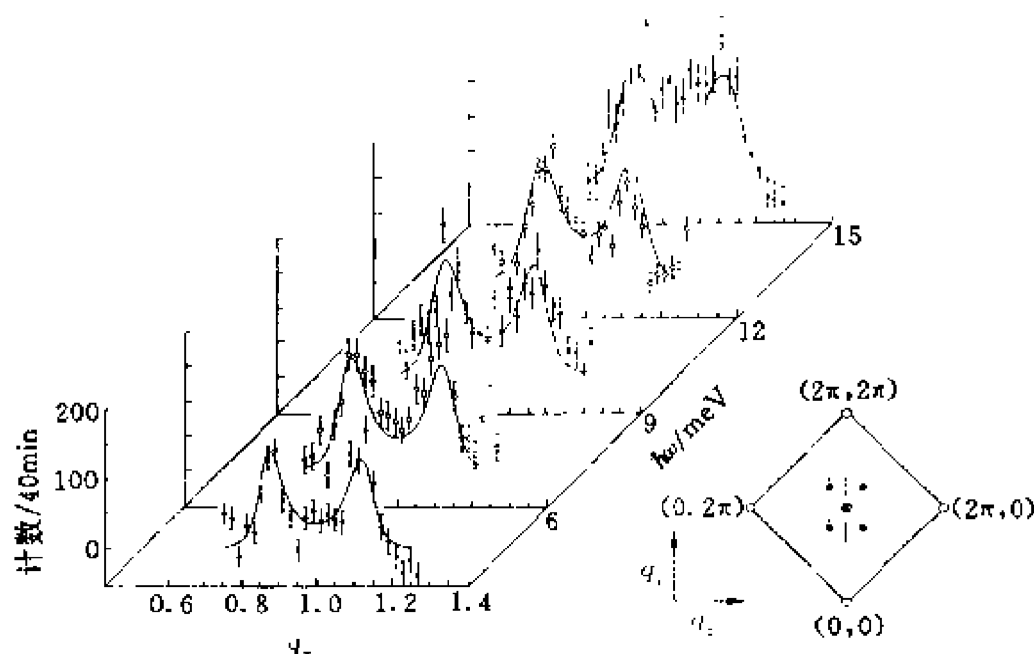


图4.13 倒易空间中一组$La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$的等能非公度扫描，沿插图中虚线所示方向[4.43]；$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{q}_x(\pi,\pi)+(\delta/2)(\pi,-\pi)$，$T=35\,K$

图4.13给出了代表性的扫描结果. 磁散射是在T_c+2，即35 K正常态下进行的（样品的$T_c=33\,K$，$x=0.14$）. 主图是一系列的等能扫描，它们是沿附图中虚线所示的动量轨迹线收集中子的. 附图中黑点所示的是主图中峰的位置，可以用$\boldsymbol{q}=(\pi(1\pm\delta),\pi(1\pm\delta))$表示. 上述结果表明，在这个金属化合物中保持有有限区域的反铁磁序. 但是，它的磁关联是非公度的，即以δ标识的响应峰出现的位置与倒格矢不成比例，而且似乎与掺杂量有关.

值得一提的是在N（电子）型与Y系中似乎保持着公度的响应. 这些差别，可能反映出自旋动力学的细微不同. 不同的理论给出了不同的解释，尚未取得一致意见. 我们将在介绍Y系的自旋动力学时，再作补充说明.

更认真提高了分辨率的$\boldsymbol{q}$扫描研究已发现[4.41]，非公度调制波长的位置随掺杂量x增加而从(π,π)点（采用四方点阵符号）沿

(0,1)或(1,0)方向偏离一个量 δ，$\mathrm{Im}\chi(\boldsymbol{q},\omega)$的响应较大被定位在 $\boldsymbol{q}=(\pi(1\pm\delta),\pi(1\pm\delta))$，从公度位置$(\pi,\pi)$的偏离量$\delta$可粗略地用$\delta\approx 2x$ 表示. 当降温时，这些非公度峰变锐，保持这个锐峰直到 T_c 以下（随温度变化的结果未示于图中），图中还示出了随转移能量$\hbar\omega$的变化. 图中示出的是正常态中的情形，随$\hbar\omega$增加峰明显展宽. 如果在这个金属样品中的结构因子 $S(\boldsymbol{q},\omega)$主要是由有费米能级附近的激发决定的，这个实验似乎指明了准粒子寿命随能量而变化，即随能量增加，准粒子寿命的反常地快速下降. 这结果与光电子谱实验给出的结果是定性一致的. 图中未示出的一个重要结果是当温度降至 T_c 以下，$\hbar\omega=3.5\,\mathrm{meV}$ 的非公度调制几乎完全消失[4,43]，那里给出了非公度峰随温度的变化，当能量低至3.5 meV，温度降至 T_c 以下，磁响应落到本底（背景信号）的水平（背景信号通常取一个任意的无峰位置的信号作代表）. 这个实验虽然不能明确证明在超导态中能隙的存在，但是在6 meV 以下响应的明显减少，提供出了重要的信息. 因为 BCS 弱耦合能隙值$2\Delta\approx 10\,\mathrm{meV}$. 上述实验表明在这个隙值下检测到有响应信号（这个问题我们将在后面还要专门讨论），它似乎与奇异的非 s 波超导电性有关. 当然，尚不能排除拆对的杂质效应.

前面我们粗略地描述了伴随相图中掺杂浓度增加的自旋动力学的演变，为了进一步的理解它们，下面，就几个方面谈物理机制问题.

4.2.3 几个机制问题

(1) 反铁磁长程序的破坏机制

当 $x\approx 0.0175$时，反铁磁长程序就完全被破坏了. 换句话说，CuO_2层中的自旋长程有序非常灵敏于氧离子位上出现的空穴. 这是因为，当 Sr 置换量 $x\neq 0$，用少量的 Sr 置换 La，多余的空穴转移到了 CuO_2层中的氧位空穴上，形成 O^{1-}. 氧空穴 O^{1-}的自旋与其

两侧的 Cu^{2+} 离子自旋强烈地耦合，导致这两个近邻 Cu^{2+} 呈铁磁排列，从而破坏了长程反铁磁有序. 前面我们已经知道 Cu 离子之间的交换作用能是0.13 eV，Cu^{3+} 与 O^{1-} 之间的交换作用能由于距离减半，其交换积分必定大大增加(估计至少为0.5 eV). 当 $x=0.0175$时，3D AF 长程序不再出现. 瞬间自旋关联长度 ξ，均等于氧位空穴之间平均距离的数量级0.38 nm/$\sqrt{x}$. 电阻测量表明在这区域内，服从变程跳跃的指数律[4.30] $\exp(T_0/T)^{1/4}$，这时的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0<x<0.0175$)仍处在绝缘相.

(2) 绝缘-金属相变，多余载流子的巡游性

当 CuO_4层内多余空穴增加到一个阈值后，出现了绝缘-金属相变，它表明多余的空穴从局域化变为退局域化状态. 这个过程的机制尚未达到一致的认识. 但是，它是伴随着隙间态的生成，隙间态密度随 x 增加而增加，这事实是已经肯定了的. 所谓隙间态，是指它不同于刚带模型中费米能随 x 而移动. 这里是在原绝缘材料的能隙区域中，出现随 x 而增加态密度. 费米能恰落于这个态密度区的中部附近；费米能基本上不随 x 而改变位置. 这种情况对应着金属行为，即费米面处的态密度不为零. 已有许多理论模型试图说明局域到退局域的原因，但尚未取得共识. 当低掺杂($x<0.0175$)时，多余空穴的局域化可以用"串势"(string)模型说明(详见8.4节)，见图4.14.

图4.14中所示为 t-J 模型中，在一个反铁磁背景中一个多余空穴移动的示意图. t-J模型中的多余空穴，简化为它的自旋与 Cu^{2+}自旋耦合成单重态配对，自旋为0. 图中所示的点阵位上有三种可能的状态：自旋1/2向上，自旋1/2向下及0自旋态. 从图中任意一个初始位左移至当前的空穴位，使反铁磁有序发生了畸变. 图中用双键线醒目表示近邻 Cu^{2+}是铁磁排列的(单键线表示 Cu^{2+}近邻仍是反铁磁排列的). 当分别左移1，2，3个格位，对应的双键线增加3，5，7个，表明能量的增加是随位移距离 l 而单调增加的. 这

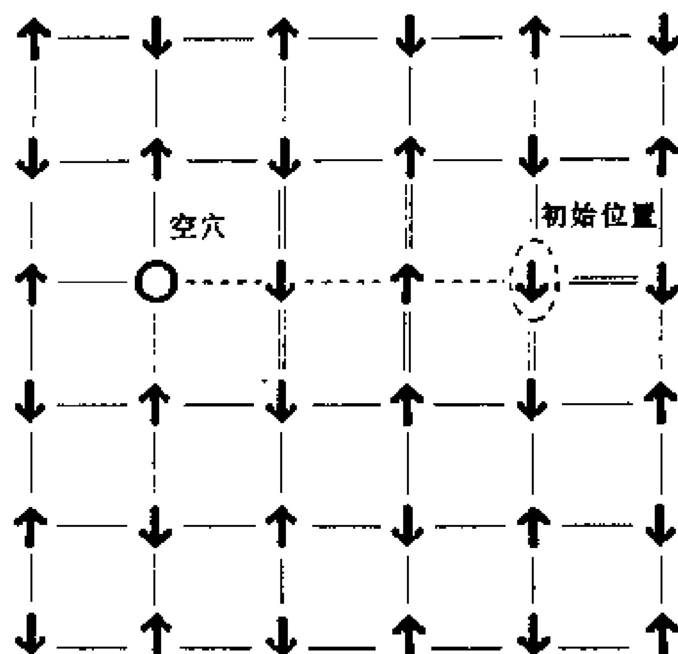


图4.14 空穴在奈耳(Neel)背景下的运动,示意串势的概念.圆圈表示跳迁项作用三次后空穴的终态位置.虚线是空穴的路径线.双线表示铁磁连接,磁能增加,铁磁连接数目随路径长度而增加

是使多余空穴局域在原始位置上的原因,因为双键线的增加,不利于多余空穴在反铁磁背景中运动.有助于多余空穴运动的因素是跳迁(hopping)项 t,它将与上述的串势机制相互竞争.有人还特别指出,特殊的迂回的复杂路径(即所谓 Trugman 路径,不在这里详细介绍[4.47]),在能量上会是更为有利的,从而有助于巡游.

(3) 相分离

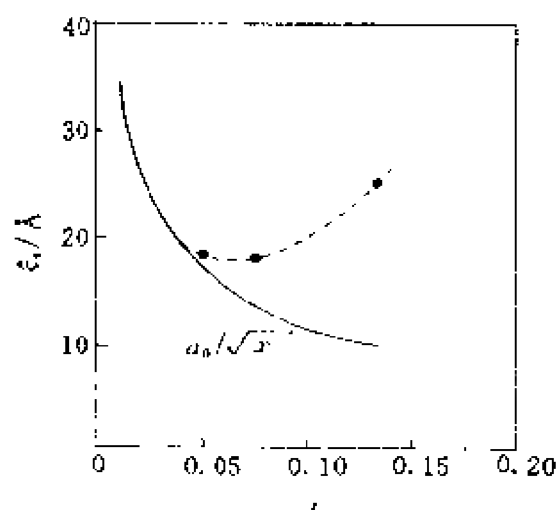
这是先由理论上预言的[4.48,4.49],由空穴驱动的分区行为.在反铁磁背景下,掺入的空穴,自发的分成聚集的富集空穴区,及近纯反铁磁的少空穴区.这样的分区在能量上比空穴均匀分布更有利.不久,实验上就分别在 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$,$YBa_2Cu_3O_{6+x}$,Bi 系和 Tl 系等样品的正常态观察到了这种相分离.分区的尺寸还可达几十或几百 μm.相分离的出现发生在欠掺杂区,给这个区域的研究带来了复杂性.这种两相共存的状态.可通过超导信号及反铁磁信

号共存，以及随掺杂量 x 演变而检测出来. 例如 $ErBa_2Cu_3O_7$样品的穆斯堡尔谱、NMR 及高角动量晶场分裂谱的测量，给出了清晰的特征峰的演变. 用快速淬火的方法把未来得及分离的均匀相冻结下来，再经重复的热循环，缓慢的热处理，又可再现相分离. 有人发展了早期的 t-J 模型，用三带(3-band) t-J 模型、t-J-V 模型等讨论了静态的及动态的相分离. 还有人强调长程库仑作用的重要性[4.50]. 窘组效应及条纹相(stripe phase)问题是当前热点问题. 至于相分离与超导电性的关系仍是不清楚的.

(4) 短程自旋关联

仔细测量中子散射谱的宽度，可以给出关联长度 ξ_s 随 x 的变化.

图4.15概述了 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$样品关联长度对 x 的依赖. 值得注意的是在绝缘-金属转变区，ξ_s 基本上与0.38nm/$\sqrt{x}$ 偏离不大. 这个量表示样品中 CuO_2平面掺入的空穴之间的平均距离. 当远离这个浓度进入金属且超导的区域时，关联长度远大于上述的平均距离，如图中虚线所示，虚线与实线的距离随 x 增加而变大.



4.15 $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$自旋关联长度 ξ_s 随组分 x 的变化. ξ_s 对应磁化率虚部峰值半高宽目前的最佳计算值，在可能的最低能量$\hbar\omega$ (=1 meV) 和 $T \gtrsim T_c$ 可能的取值，实线表示 Ba 或 Sr 杂质的平均距离[4.51]

因为关联长度可以看成自旋波激发或磁波子(magnon)平均传播的距离,ξ_s较大表明掺入的"空穴"被较好地屏蔽,对自旋磁波子的传播的影响随x的增加而变弱.有人称此为滤波效应.严格地说,对于这个区域的详细理论尚未满意地建立起来,包括金属-绝缘转变附近的物理内涵也尚未弄清楚.

(5) 公度与非公度

在前面概述的$La_{2-x}Sr_xCuO_4$样品的中子散射结果中,最令人感兴趣的特征之一是公度向非公度转变.当掺入空穴浓度达到$x\approx0.06$,自旋涨落的散射保持为在反铁磁峰(π,π)位处的公度特性.这个公度特性至今尚未被理解清楚.当x增加,超过0.06,在自旋涨落中出现了公度向非公度的转变.最近(1994)已提供出高质量的单晶超导样品上($x=0.14\sim0.15$)的自旋涨落散射的能量、温度依赖,提供出很有启发意义的结果.这些重掺杂($x\approx0.14\sim0.15$)的样品有金属性,有人用能带理论作为一个近似模型给出了自旋涨落响应的一些主要特征.在低能段,$S(\boldsymbol{q},\omega)$的动量转移$\boldsymbol{q}$的依赖关系被联系到费米面的几何特性,具体地说,$S(\boldsymbol{q},\omega)$的峰值被理论预言应在费米面的近蜂巢状矢量处出现.蜂巢状矢量是指费米面的近平行的部分之间$\boldsymbol{k}$矢量差.并且还给出与(π,π)的这个偏差δ应与x成比例.请注意,也有人用t-J模型,考虑费米面的几何特性也预言出相似的结果.这表明,不同程度计入关联效应的理论,给出了相似的结果.它们都借助了费米面的几何特性[4.52,4.53].

中子散射实验中给出的峰宽随能量的演变,向费米液体理论提出了挑战.按常规费米液体理论,准粒子确定的定义仅在费米能量处,详细些说,寿命与能量的关系是

$$\hbar\tau^{-1}=\gamma(E/E_F)^2, \tag{4.22}$$

式中E表示与费米能之差.当E为0时,τ发散.上式意味着有效的平均自由程与能量的关系为

$$l(E)=(\hbar V_F/\gamma)(E_F/E)^2. \tag{4.23}$$

用实验数据15 meV 时的峰宽，1 nm^{-1}作为平均自由程（或关联长度）的倒数 l^{-1}（ξ_s^{-1}）的量度，并取 E_F 为0.5 eV，$V_F \approx 0.1$ eV·nm/h（自旋波速），人们可以给出 $\gamma \approx 2.5$ eV. 此值明显地大于费米能，说明费米液体不像是稳定的. 加上其他的实验证据，人们认为费米液体理论可能并不适用于高温超导体. 人们期待着更精确的实验来确认这一结论.

（6）多余空穴自旋自由度的冻结

多余空穴引入 CuO_2平面导致长程反铁磁有序的明显破坏，强烈减小反铁磁奈耳（Neel）温度 T_N，当 $x=0.0175$时，$T_N=0$. 在整个较低的掺杂区，$x=0\sim0.08$，在低温段（$T \leqslant 20$ K）NMR，μSR，NS，$\chi(T)$，ESR[4.54~4.58]都观察到了十分丰富的现象. 并将之归因于相似于自旋玻璃的低温磁相. 在这个"自旋玻璃态区域"中，从 NQR 数据中推论出是簇状自旋玻璃（cluster spin glass，CSG）. 另一方面，在 $x \leqslant 0.0175$的区域，当 $T<T_N$ 时，这些反常特性的原因仍是不清楚的，虽然已经注意到了所谓重入（reentran）自旋玻璃的现象. F. C. Chou 等人仔细地研究了4～250 K 温区，$x \leqslant 0.002$的$La_{2-x}Sr_xCuO_4$[4.59]. 静态的数据显示了低于30 K 的反常的变化. 发现伴随掺入空穴的有效的自旋自由度在一个温度 T_F 时被冻结. 得到关系式 $T_F \approx (815\ \mathrm{K})x$，例如 $x=0.02$，$T_F \approx 16$ K. 这个自旋冻结是叠加在 CuO_2平面内 Cu^{2+}的长程反铁磁有序的背景上面的（它们也未明显地影响 La 位的有效的局域内磁场）.

图4.16[4.59]示出了这个区域附近的相图的详细情形，数据分别取自不同的实验，内插图中，T_g 表示在 $x>0.02$的区域中的自旋自由度的冻结温度，图中的 PM 指示的实际是2D 自旋短程关联区.

（7）超导样品的一些问题

我们在这里不打算涉及与超导电性密切相关的两个特殊的磁性量，它们联系到两个磁长度，就是穿透深度 λ 和配对相干长度 ξ. 有限的 λ 值对应着宏观的许多性质，如迈斯纳效应和混合态的

磁通点阵($\lambda=\infty$对应着正常态). ξ 粗略地对应配对电子间的平均距离,对于常规的、相反自旋组成的 s 波超导体中的电子对,在比 ξ 大的距离上,传导电子的磁矩实际被有效地“隐蔽”起来,这是可使用 BCS 波函数描述的任何超导体的一个特性,因而是与超导电性的机制无关的. 因此简单地测量到超导电性(的出现)影响了磁性质(磁响应),不应该认为是磁性机制的证据.

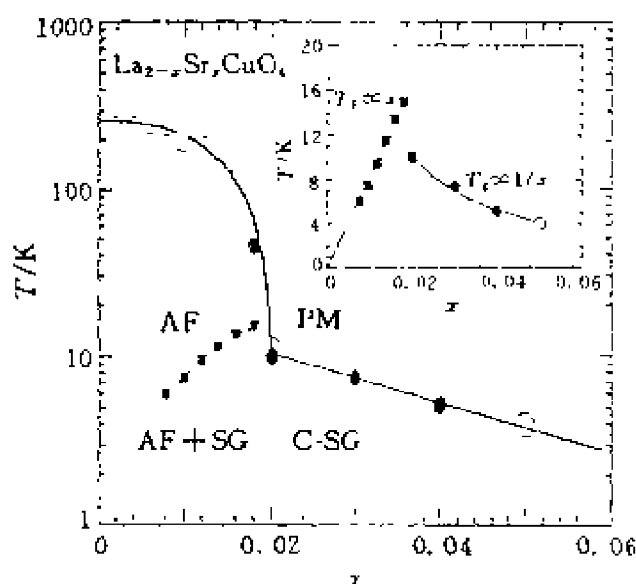


图4.16 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的磁相图. 实方块和实圆取自 NQR,空方块取自 $\chi(T)$,空圈取自插图中给出 T_F 和 T_g 随 x 的变化

在超导体上的中子散射实验可以分为三个分支:前两个是关于 ξ_s 和 λ 的,相应的测量手段原则上(不是实际上的)适用于任何超导体;第三个分支,磁性与超导电性的相互影响,如已在前面考察相图时见到的. 我们将集中讨论这后一分支,它涉及到费米子之间微观关联,并主要介绍中子散射实验直接探索到的配对波函数的自旋部分.

对于常规 s 波超导体,能隙为2Δ,原则上说,在能量量子小于2Δ 时,基本上是不存在有激发的. 在 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$中表现为,当$\hbar\omega<2\Delta$时,任何的 $\boldsymbol{q}$ 值对应的磁响应均是0;而且按克拉默斯-克勒尼希关系,自旋磁化率的实部 $\chi_s=\chi'(\boldsymbol{q},\omega=0)\to 0$,当 $\boldsymbol{q}\to 0$时,是自然的结果. 但是轨道磁化率并不如此. 在常规超导体 V_3Si 上的经典实验证实了 $\chi_s=0$. 在那里使用了极化中子在外场 B_{ext}中的衍射. 基本想法是在它的磁通点阵区域内,点阵常数 $d\approx(\mu_0\phi_0/B_{ext})^{1/2}\ll\lambda$,将超导体极化,并通过测量中子自旋极化平行和反平行于磁场的

散射之差来测量对布格拉散射的磁贡献

$$\Delta I = (f_M + f_N)^2 - (f_M - f_N)^2 = 4f_M f_N, \quad (4.24)$$

式中 f_N 和 f_M 是核散射长度和磁散射长度. 因为 $f_M \approx \chi f(\boldsymbol{q})$, χ 是静磁化率, $f(\boldsymbol{q})$ 是磁形状因子, 所以 χ 的温度依赖可以测到. 注意, 因为中子散射长度已可精确地得到, 所以 $\chi(\boldsymbol{q})$ 也容易得到了. 从而可以直接与计算相比较, 计算中不包含任何可调参数.

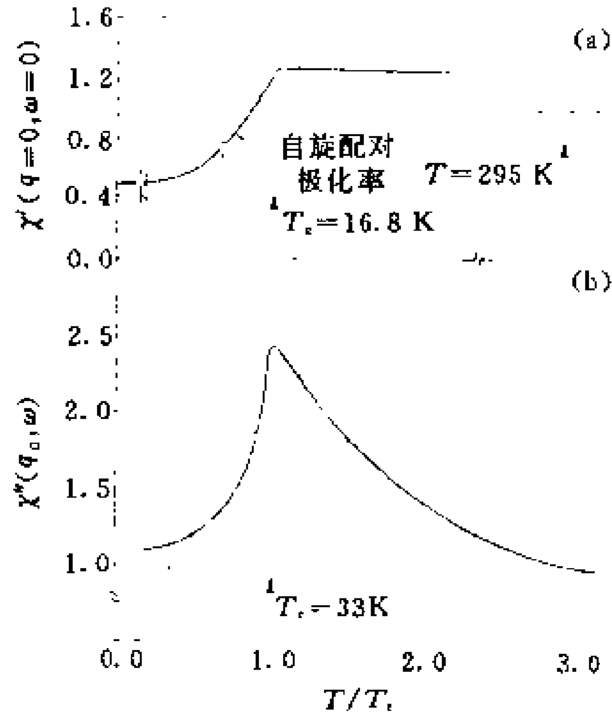


图4.17 磁化率随温度变化. (a) V_3Si(210)布拉格反射幅随温度的变化; (b) $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$非公度峰的温度依赖[4.43]

图4.17给出了结果, 请注意, 如预期的, χ 仅由于 χ_s 而减少, 轨道部分贡献仍保持有限值.

图4.18[4.43]给出了一系列等能扫描, 其中有经过(π,π)点的(空圈)也有经过非公度峰点的(实圆). 实验的样品是一个超导转变温度 $T_c = 33$ K 的 $x=0.14$的金属 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 当降低温度, 但仍在正常态时, 非公度峰变得更强, 而(π,π)附近的响应减小, 再冷却经过 T_c 至 T_c 以下, 峰强增加的趋势逆转, 在低能(即能量转移$\hbar\omega \approx$ 3.5 meV)测量时, 上述变化更明显(见图中(b)(d)(f)), 请与$\hbar\omega \approx$ 6 meV 的(a)(c)(e)相比较). 图4.18(c)表明接近二维布里渊区的(π,π)点的散射被压低.

图4.19[4.43]绘出了磁散射的能量依赖. 上述的变化更明显: 低于6 meV, 低温($T=12$ K)的结构函数清楚地在35 K($=T_c+2$ K)获得的测量结果的下面. 而玻色-爱因斯坦因子$n(\omega)+1$, 仅下落33%(当$\hbar\omega=3$ meV, 温度从35 K 降至12 K), 因此, 这个因子不能

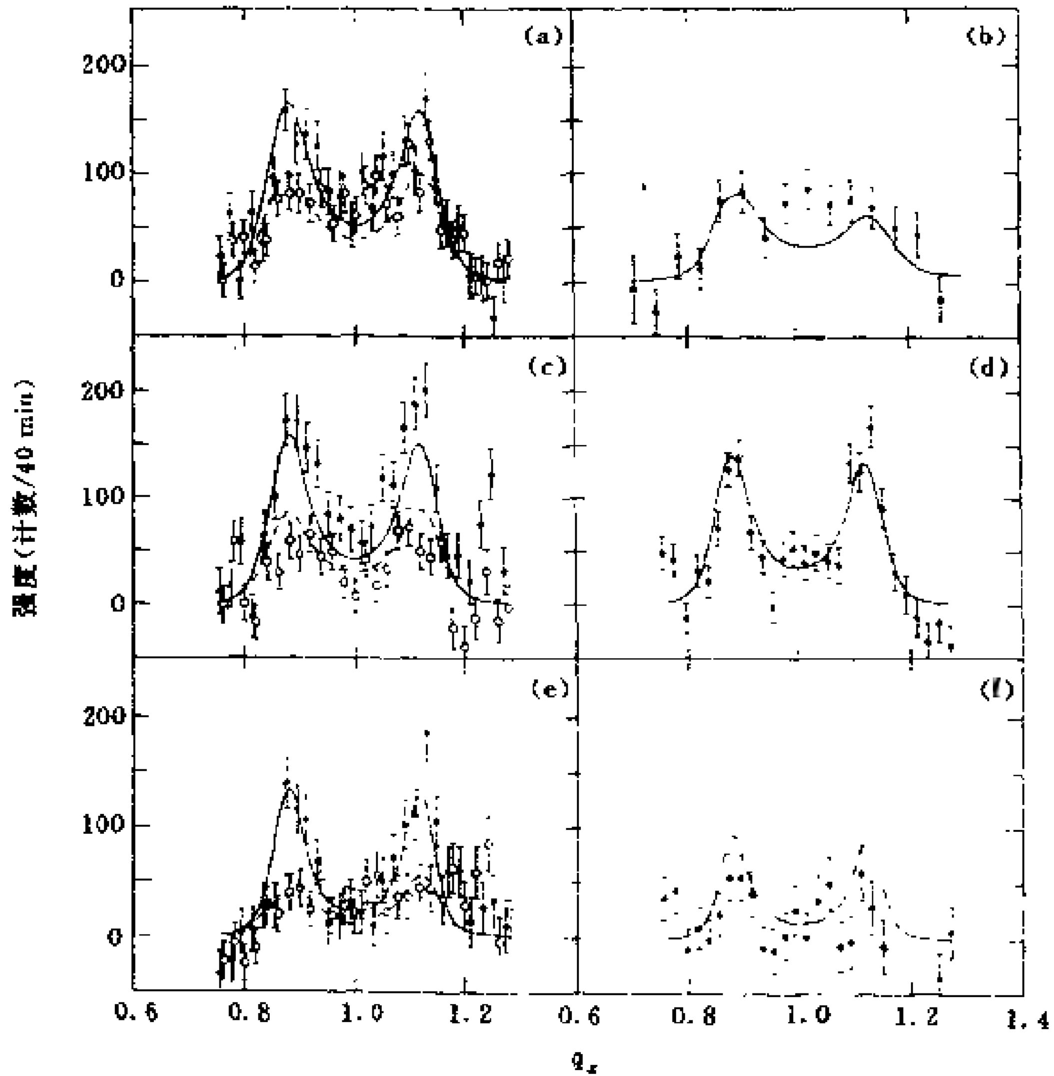


图4.18 $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$非公度峰的等能扫描. (a) $\hbar\omega=6\,\text{meV}, T=80\,\text{K}$; (b) $\hbar\omega=3.5\,\text{meV}, T=100\,\text{K}$; (c) $\hbar\omega=6\,\text{meV}, T=35\,\text{K}$; (d) $\hbar\omega=3.5\,\text{meV}, T=35\,\text{K}$; (e) $\hbar\omega=6\,\text{meV}, T=20\,\text{K}$; (f) $\hbar\omega=3.5\,\text{meV}, T=20\,\text{K}$. 空圈: $q=q_x(\pi,\pi)$, 实圆: $q=q_x(\pi,\pi)+(\delta/2)(\pi,\pi)$

说明信号在低于 T_c 后的减少. 图4.17中的(b)图给出$\chi''(q_0,\omega)$随温度减小而增加,经 T_c 处突然减小. 注意: $\hbar\omega=4\,\text{meV}$ 的频率比 NMR 共振频率大得多. q_0表示非公度峰的位置: $q_0=(\pi,\pi)\sim\delta(\pi,0)$, $\delta\approx0.24$. 这样,上述实验直接证实了理论的预言,即"适中"能量的磁涨落在超导态中被抑止. 在定性的水平上,上述讨论表明 La 系超导体与清洁的 BCS 超导体的行为存在以下区别,具体地

说①$\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$似对目前实验可能达到的3 meV 限以上的"任意"能量均不为零. ② 6 meV 在图4.19中对应于低温结果低于正常态结果处，有人视为配对能量，但它明显地低于 BCS 弱耦合值，$2\Delta = 3.5\ \mathrm{K}\ T_c \approx 10\,\mathrm{meV}$，这些结果被认为是奇异的非 s 波超导电性的证据. 但是并不能排除可能是磁致破缺的杂质造成的. 最新报导[4.37]（1995年）甚至低能存在隙（见4.5.2节的讨论）.

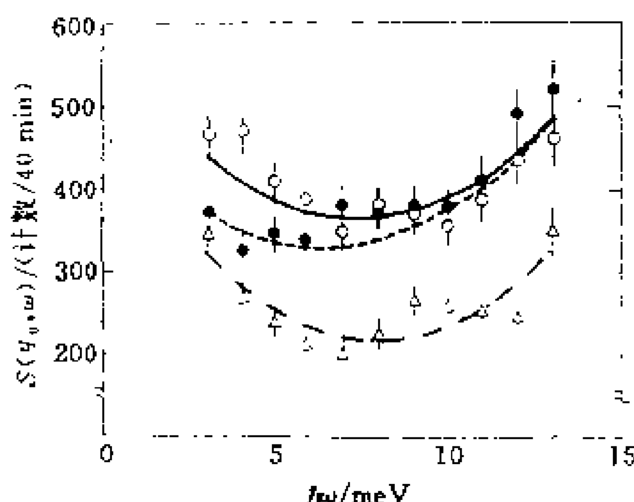


图4.19 等动量扫描. 空圈对应 $T=35\,\mathrm{K}$，实圆对应 $T=12\,\mathrm{K}$，三角对应背景

4.2.4 小结

在这一部分中，对于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的系列样品，我们描述了使用中子散射测量的磁性关联函数如何从绝缘相（$x=0$）到金属相及超导相（$x\approx0.14\sim0.15$）的逐步演变，以及对它们相应的简单的理解. 图4.8及图4.15概述了 $T=0$时，磁响应从 $x=0$至 $x\approx0.14\sim0.15$的演进. 在反铁磁体中，$\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$的最明显的特征来自于传播着的自旋波. 同时，对于超导样品，可能是费米面的蜂巢状（Nesting）的几何性质，影响着 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$的非公度响应. 这是从响应峰的位置及强度而言的. 从峰宽获得的自旋关联长度 ξ_s（在低能（约1 meV）下获取的），ξ_s 随掺杂量 x 的变化，表现出经极小值后的上翻行为，远远偏离了实线表示的掺入空穴的平均距离 $a_0/\sqrt{x}$ 曲线. 当 x 远大于绝缘-金属转变浓度时，虚线的偏离显著起来，表明掺入空穴受到了极好的屏蔽. 随掺杂而演进的这些特征，包括金属-绝缘转变、公度非公度转变，ξ_s 的上翻等，尚有待详细的理论研究. 当然，人们更期待着测量仪器上的改进，以便更好

地测量铜氧化物超导体的响应函数，而且也测量其他强关联系统以作比较.

4.3 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$系统中的磁响应

4.3.1 χ的温度反常

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$化合物显示出的磁响应与$La_{2-x}Sr_xCuO_4$有相似的(随x的)演变.这里掺入空穴是通过改变氧的组分而实现的.关于体磁化率,见图4.12(c),近O_7组分的样品T_c最高,似乎有与温度无关的泡利样的磁化率.有人企图断定:在这些材料中反铁磁关联不再重要了.这种论断,应与其他实验结果显示的含意协调起来,并且,仅此实验也不能排除Cu-O链贡献的影响.

在$YBa_2Cu_3O_6$中,如前面已经说过的,体磁化率显示了奈耳样的转变,同时,中子散射实验中的磁布拉格峰已令人信服的证明存在长程反铁磁有序.但没有出现自旋倾斜,CuO_2平面内的磁有序波矢量沿(1,1)方向.

Y系的磁结构示于图4.20[4.60]和图4.21中.这里要作一些说明,两个图仅绘出Cu离子.4.20图中大实圆及大空圈表示CuO_2平面中Cu^{2+}离子自旋取不同的方向,大实圆平行于(1,1)方向.大空圈反平行(1,1)方向;小空圈表示基平面Cu(1)位上无自旋的Cu^{1+}态.可以看出相邻的两个CuO_2层之间的近邻Cu^{2+}是反铁磁排列的.磁结构沿c方向的周期与化学单胞的周期c是相同的.图中示出的是相当于两个单胞的高度($2c$);在CuO_2平面内,仅示出了磁结构单胞截面积的一半.换句话说,磁结构的周期面积相当于化学单胞周期面积的两倍.这里附带说一句,当$YBa_2Cu_3O_7$中链位的Cu(1)全取为Cu^{2+}态时,磁结构沿c方向的反铁磁排列,使单胞加倍,如4.21图.与4.20图相比,基平面中的小空圈,有的变成了小实圆,两者分别代表$Cu(1)^{2+}$的不同自旋取向.小实圆与小空圈间多了两根沿a方向的连线,这连线在两个图中都表示有氧原子介

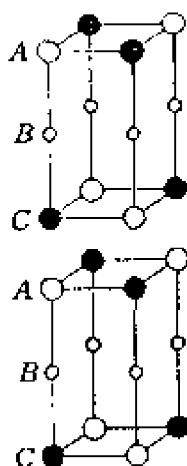


图4.20 $YBa_2Cu_3O_6$的自旋结构

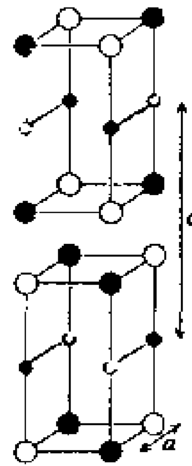


图4.21 $YBa_2Cu_3O_7$的自旋结构

于两个 Cu^{2+}离子之间；两个图的另一差别是相邻的两个 CuO_2面的自旋取向不同了，从而沿 c 方向的磁结构周期改为$2c$；CuO_2平面内的磁结构周期仍与 $YBa_2Cu_3O_6$的相同.

在反铁磁 $YBa_2Cu_3O_6$（以及反铁磁 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$，$x<0.35$）中，非弹性中子散射测量的自旋波谱也表明它们与 La_2CuO_4（以及 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$，$x<0.0175$）一样，可以用 $s=1/2$海森伯反铁磁模型很好地描述. 线性自旋波理论附加量子修正给出了自旋波色散关系很好地描述，并给出有序的 Cu^{2+}矩的数量是 $\mu\approx0.64\mu_B$，Cu^{2+}间的交换耦合常数 J 为（100±20）meV. 特别值得一提的是，独立地用2D 海森伯模型分别从中子散射和喇曼散射可以得到近乎相同的交换耦合常数，可以认为这是这个模型适用性的令人信服的证据. 当然，也有人分析后认为反铁磁 $YBa_2Cu_3O_6$材料可能更适宜于用各向异性3D 系统来描写[4,60]. 法国的 Rossat-Mignod 等人在布里渊区边界处的磁波子测量中，测量到各向异性的自旋隙，他们用平面 xy 各向异性模型作了估算，给出 $\Delta J/J\approx0.0001$；最近邻的两个 CuO_2之间的交换耦合粗略估算为 $J_b=(0.01\sim0.1)J$，同时，双 CuO_2层之间交换耦合 J'是很弱的，$J'\approx0.00001J$. 双层内的耦合导致2D 自旋波分裂为声学支和光学支.

目前对光学支的研究很少有成功的报导($\hbar\omega \geqslant 40\,\mathrm{meV}$). $YBa_2Cu_3O_{6.15}$较新的[4.60]和较早的[4.61,4.95]与La_2CuO_4样品的有关数据列于表4.1中.

表4.1

	$YBa_2Cu_3O_{6.15}$	La_2CuO_4
有序矩	$(0.64\pm0.03)\mu_B$, $(0.47\pm0.03)\mu_B$ [4.60]	约$0.6\mu_B$ [4.24,4.45]
T_N	(415 ± 5)K, (410 ± 3)K [4.60]	325 K [4.45]
自旋波速	(0.10 ± 0.005)eV·nm/$\hbar$	(0.085 ± 0.003)eV·nm/$\hbar$ [4.45]
J(平面内)	(100 ± 20)meV [4.60]	(136 ± 5)meV [4.96]

另外,实验还测量了低掺杂反铁磁态中的磁波子谱.随着掺杂增加,自旋波速明显地软化.当浓度超过一个临界值(CuO_2平面空穴浓度约为0.02)时,磁波子变成强烈过阻尼的,自旋波速降为零,表明完全破坏了三维长程磁有序[4.61].

4.3.2 公度与非公度

对于低掺杂样品的中子散射实验,像在$La_{2-x}Sr_xCuO_4$($x \leqslant 0.04$)的反铁磁样品中一样,反铁磁长程序被公度的短程自旋关联所取代[4.62,4.42].在金属样品甚至是最佳组分或名义组分的$YBa_2Cu_3O_7$中,磁散射也已被极化中子识别[4.63].传播的自旋波激发被一种较宽的激发谱取代,上边界高达45 meV左右[4.62].实验还明显地显示出,动力学反铁磁关联一直保持到进入超导态[4.64].至今,未见清晰的非公度效应,虽然有人曾报导在$YBa_2Cu_3O_{6.6}$样品中观察到平顶的磁峰,似乎指明有非公度行为,然而,这些不同的行为显示的是Y系与La系自旋动力学的不同的细节行为.除了能带结构上Y系缺少明显的费米面蜂巢状(Nesting)是没有出现非公度的一个可能的原因外,还有人探索其他的原因,包括空间磁结构的差异、公度畴的形成等等,这些都有待进一步的证实.

4.3.3 自旋隙

Y系与La系的另一个差别是在Y系中存在着明显的自旋激

发隙，简称自旋隙. 前面我们已经注意到进入超导态后，反铁磁的自旋关联仍然保持，更准确地说，当中子转移能量较低时，情况并非如此，即磁散射被大大抑止，甚至在低于 T_c 的温度，低能中子散射强度全部移向较高能量区域，从而打开了一个自旋激发隙 E_g，大约为几个 meV，例如在 $YBa_2Cu_3O_{6.69}$的样品中，实验已确定出 $E_g=16\mathrm{meV}=3.2k_BT_c$[4.61]. 这个表观的隙能逐渐地随氧的含量的增加而增加，但总保持小于 BCS 超导能隙值. 这个较小的隙值在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的超导样品中，早期也有人报导过[4.65,4.66]. 近期[4.67]该实验组又有关于小能隙的新的证据. 但似乎多数实验支持 La 系中无隙的结论. 这点值得特别注意，因为其他实验，例如光电导实验支持 La 系中有较大的自旋隙存在[4.68,4.69].

在欠掺杂 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$样品中，T_c 仅有较小的改变，自旋隙的能量却有很大的改变. 这个事实仍没有一个清晰的理解. 在目前的能量分辨率下，仅能显示出自旋隙的边缘并不是锐变的. 这点可以从 $\mathrm{Im}\chi(q_{AF}, E_g)$ 看出[4.42](见图4.22[4.42])，即在推断的隙能处有一个有限的斜率，这是与探察低温($T<T_c$)低能磁散射的实验结果相一致的. 它或者意味着配对态不同于常规的 s 波配对态[4.70]，或者它来源于局域的磁性杂质(至少在 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$

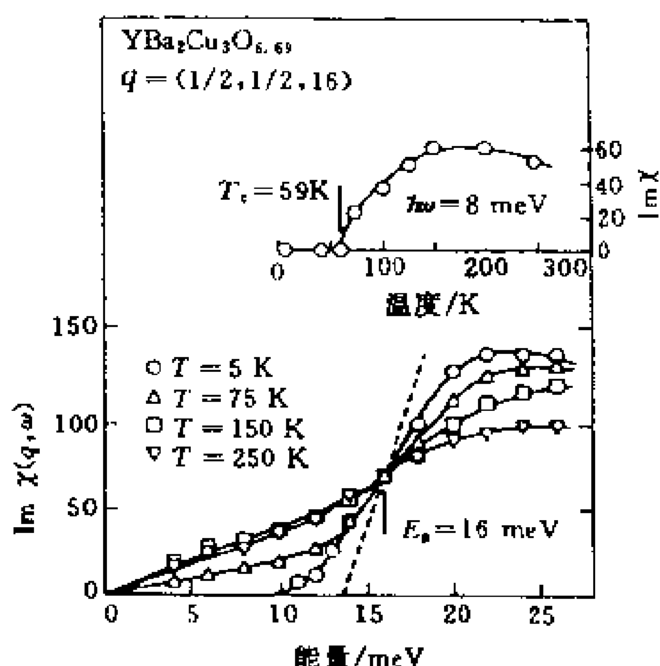


图4.22 $YBa_2Cu_3O_{6.69}$样品($T_c=59\,K$)自旋激发谱($\mathrm{Im}\chi(q,\omega)$)的低能部分. 数据分别取自几个温度，一个自旋激发能隙 $E_g=16\,\mathrm{meV}$ 清晰地保持到 T_c 以上

的比热容测量中已证实有磁性杂质的效应)[4.71]. 有的实验已指明[4.61,4.72],这个自旋隙一直保持至 T_c 以上的温度仍存在. 例如图4.22中样品为 $YBa_2Cu_3O_{6.69}$ ($T_c=59$ K)所显示的,它不像是超导预效应,因为它影响自旋谱直到 $T\approx 2T_c$,反倒更像是指明了正常态自旋激发隙的演变. 这个自旋隙也出现在核磁共振测量中(La系的中子散射实验中未见报导过这类自旋赝隙的特征,除了最近[4.37](1995)的报道外,详见4.5.2节自旋隙的讨论). 中子散射峰宽度给出关联长度 ξ_s 作为温度的函数,从低温至 T_c 以上,表现出是个常数值. 近来研究至室温以上的更高温度区,给出了 ξ_s 的标度行为,指明上述的不敏感区仅只是全温区中的一个近常数区段. ARPES 关于正常态中存在有能隙报道,更使这方面的问题被推向第一线(详见第五章费米面有关部分).

在本节中我们除了主要介绍 Y 系与 La 系的共性外,还介绍了两个主要的差别,一是未见非公度响应,二是有较大的自旋隙存在. 目前尚未有公认的解释,有待进一步研究.

4.4 有效低能模型中自旋激发

三带 Hubbard 模型对描述 CuO_2 平面内的电子激发是一个适当的出发点. 然而,当探察的能量尺度涉及铜上电子的交换能 J 或低于 J 的一些问题时,三带模型就显得过于复杂. 因此,许多工作采用单带 Hubbard 模型或 t-J 模型. 三带与单带模型之间的关系问题,已有不少工作. 约化的方式是多种多样的. 寻找出具有现实参数的、与三带模型等价的单带模型仍是一个未解决的问题[2.23,2.31,2.33,2.35,2.41~2.44].

这里,假设单带 Hubbard 模型或 t-J 模型是与 CuO_2 平面相关的有效的低能模型. 我们来考察一下,这些模型的物理内涵. 除了自旋激发也包含电荷激发(以便与前面三带模型作比较). 先讨论半满情形中的磁激发及很低掺杂情形中的单粒子激发. 然后讨论

有限掺杂情形中的行为及相关概念.

4.4.1 半满情形中的磁关联及自旋动力学

(1) 海森伯模型中的反铁磁性

在强关联极限 $U/t\to\infty$时,2D Hubbard 模型可以映射成 t-J 哈密顿[2.39,2.39]. 在半满情形,t-J 模型的(条件)跳迁项为0,人们得到 $s=1/2$的2D QHAF 模型

$$H = J\sum_{\langle ij\rangle}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j. \tag{4.25}$$

喇曼和中子散射实验强烈地显示出这是对未掺杂铜氧化物的一个适当的模型. 对这个模型已进行了广泛的数值和解析工作. 我们仅能简述一些要点. 更详细的内容可参阅有关文献[4.97~4.99]. 对于2D 正方点阵哈森伯模型,当 $s=1/2$时,其基态行为尚缺乏严格的结果. 特别是未能证明长程序的存在性. 虽然,许多量子蒙特卡罗研究,在启用很奇异的基态自旋关联后,似乎倾向于确认长程反铁磁序的存在[4.100~4.103]. 这些工作包括 RVB[4.104~4.106]及各种通量相(flux-phase)方案[4.106]. 海森伯模型反铁磁态中的最重要性质可以用四个量表征,它们是: (1)基态能 $\varepsilon=E_0/(2J)$. (2)平均交错(staggered)自旋密度$\langle S^2(\boldsymbol{q})\rangle$,它定义了序参量. $\boldsymbol{q}=(\pi,\pi)$是反铁磁波矢. (3)均匀自旋极化率 $\chi_\perp$. 垂直于交错自旋密度. (4)自旋刚度常数 ρ_s. 从流体理论[4.107,4.108]可以给出自旋波速 C 与上述几个量之间的关系式

$$C^2 = \rho_s/\chi_\perp \leqslant \langle j_s|j_s\rangle/\chi_\perp. \tag{4.26}$$

这个不等式规定了刚度常数的上边界,j_s 是自旋流,$\langle|\rangle$表示默里斯(Moris)标量积[4.108~4.110]. $\chi_\perp$, ρ_s 和 C 通常表示为重整化常数的经典极限值,对于 $s=1/2$情形有

$$\begin{aligned} C &= \sqrt{2}JZ_C, \quad \chi_\perp = (1/8J)Z_\chi, \\ \rho_s &= (J/4)Z_C^2Z_\chi \equiv (J/4)Z_\rho. \end{aligned} \tag{4.27}$$

为了进一步比较,这里引用线性自旋波理论(LSW)[4.112]的结果:

$$Z_C = 1.158, \quad Z_\chi = 0.448, \quad \langle S^z(q) \rangle = 0.303.$$

表4.2中列出了其他方法给的 $Z_C, Z_\chi \langle S^z(q) \rangle, Z_\rho$ 的结果. 这些方法有: 高温级数开展[4.274,4.275], 各种 $1/S$ 展开及平均场理论[4.113~4.115], 累积技术[3.165]和量子蒙特卡罗[4.101~4.103]等. 从比较中可以看出,线性自旋波理论,即使对 $s=1/2$情形,也是处理海森伯模型相当不错的方法.

表4.2

Theory	ε	$\langle S^z(q) \rangle$	Z_c	Z_χ	Z_ρ
级数展开[4.214,4.216]	−0.33418	0.3025	1.18	0.52	0.72
Holsten-primakoffto $O(1/S)^2$[4.113]		0.3069	1.1794	0.514	0.724
Dyson-Maleevto $O(1/S)^2$[4.115]		0.30068			
Shwinger-Boson MFT[4.144]		0.30068	1.159	0.53	0.712
累积量技术[3.165]	−0.3337	0.362			
量子蒙特卡罗	−0.3348[4.102]	0.31[4.101]	1.14[4.101]		0.716[4.103]

(4.25)式定义的体系在有限温度不存在长程磁有序. 已由莫明-瓦格纳(Mermin-Wagner)定理严格证明了[4.276,4.277]. 当 $T \neq 0$ 时,自旋关联按指数衰减. 关联范围可用一个尺度 ξ_s 表示. 这个关联长度,Chakravarty-Helperin-Nelson(CHN)已作了估算[4.278]. 他们用的是量子非线性 σ 模型和重整化群方法. 量子线性 σ 模型是 $s=1/2$ 海森伯模型的连续形式. 他们给出

$$\xi_s = \frac{0.27}{2\pi\rho_s^{T=0}} \frac{\exp(2\pi\rho_s^{T=0}/T)}{1 + T(2\pi\rho_s^{T=0})}, \qquad (4.28)$$

式中 T 是温度. 与温度有关的关联长度 ξ_s 和与 ξ_s 有关的动力学结构因子,已与 La_2CuO_4 中子散射数据作了成功的拟合. 当磁场垂直于 CuO_2 平面时,可以从结构因子的积分而得到 Cu-NMR 弛豫率

$$1/T_1 = (0.8A^2\sqrt{\pi}\xi_s/4JZ_C)(T/2\pi\rho_s)^{3/2}$$
$$\times(1+T/2\pi\rho_s^{T=0})^{-2}, \qquad (4.29)$$

A 是超精细耦合常数. 这个表示式与最近 La_2CuO_4 NMR 测量[4.111]符合得令人满意. 概括地说,绝缘铜氧化物的基本磁性质可以在2D 海森伯模型中得到较满意的理解.

(2) Hubbard 模型中的自旋密度波

2D 正方点阵 Hubbard 模型在半满情形中的磁基态关联,已有量子蒙特卡罗[4.1.6~4.118]及 Lanczos 对角化方法[4.119,4.120]的研究. 这些研究中都包含静态磁结构因子 $S(\boldsymbol{q}=(\pi,\pi))$有限尺度标度分析,并清楚地指明在热力学极限下,$T=0$的 $S(q)$,趋向于有限的饱和值. 考虑到海森伯模型在这些条件下,缺乏严格解的状况,上述结果可以视为"确认"了基态长程反铁磁序的存在,当 $0\leqslant U/(4t)\leqslant O(1)$ ($O(1)$表示1的量级的一个数)时.

另一种完全不同的方法是从被称之为自旋密度波态(SDW)[4.121,4.122]的、自旋未限制的哈特里-福克(Hartree-Fock)基态出发. 初看起来,其适用性设定在中等和弱关联区 $U/4t\leqslant1$,实际上这个方法有人认为可以外推到 $U/t\gg1$的强关联区. 它的出发点是对四费米子 Hubbard 相互作用平均场因式分解,给出

$$U\sum_i n_{\uparrow i}n_{\downarrow i} = \Delta\sum_{k,\alpha,\beta} C^{\dagger}_{k+q,\alpha}\sigma^z_{\alpha\beta}C_{k,\beta} + H_{\mathrm{RES}}. \qquad (4.30)$$

舍弃 H_{RES},采用哈特里-福克近似,得到 Hubbard 模型在半满情形的单粒子哈密顿量

$$H = \sum_{k,\sigma,l=\pm1}^{\prime} lE_k a^{l\dagger}_{k\sigma} a^l_{k\sigma}, \qquad (4.31)$$

这里 $a^{l\dagger}_{k\sigma}$ 产生的 SDW 准粒子,分别在所谓的导带($l=+1$)和价带($l=-1$)中. 因为,反铁磁基态单胞加倍了,磁布里渊区(MBZ)的新的倒格矢为 $\boldsymbol{q}=(\pi+\pi)$. 求和限制在 MBZ. 对应上、下 SDW 带的平均场色散关系是

$$lE_k = l\sqrt{\epsilon_k^2+\Delta^2}, \qquad (4.32)$$

式中 $\epsilon_k = -2t(\cos k_x + \cos k_y)$ 是裸的紧束缚能. SDW 粒子与裸费米子 $C_{k\sigma}^{l\dagger}$ 通过一个线性变换相联系：

$$
\begin{aligned}
a_{k\sigma}^{l\dagger} &= \nu_k^l C_{k\sigma}^{\dagger} + l\sigma\nu_k^{-l} C_{k+q,\sigma}^{\dagger}, \\
\nu_k^l &= \left[\frac{1}{2}(1 + l(\epsilon_k/E_k))\right]^{1/2},
\end{aligned}
\tag{4.33}
$$

能隙 Δ 的数量大小可从 Staggered 自旋密度的自洽条件给出：

$$
\frac{1}{U} = \frac{1}{N}\sum_k^{\prime} \frac{1}{E_k} \tag{4.34}
$$

式中，临界的关联强度 U_c 是零，它是有限能隙 Δ 要求的. 这意味着，对所有的 U，均呈反铁磁性（当然是针对这里的半满、正方点阵 Hubbard 模型而言的）. SDW 隙的极限值是 $\lim\limits_{U\to\infty} 2\Delta(U) = U$，它表示在大的关联强度，SDW 绝缘体的价带和导带趋向于莫特（Mott）-Hubbard 绝缘体的上下 Hubbard 带. SDW 态中的延迟单粒子传播子，用 C 电子表示，是

$$
\begin{bmatrix} G_\sigma^{CC}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k},Z) \\ G_\sigma^{CC}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\ \boldsymbol{k},\ Z) \end{bmatrix} = \frac{1}{Z^2 - E_k^2}\begin{bmatrix} Z + \epsilon_k \\ \sigma\Delta \end{bmatrix}, \tag{4.35}
$$

Z 是复数频率. 这些传播子在动量空间中是非对角的. 由于自洽交换势的倒逆散射（Umklapp），自洽势是受到 $\boldsymbol{q}$ 调制了的[4.121,4.122]. 为了研究超出平均场的涨落，在随机相近似（RPA）的水平上，需要包括进 H_{RES}. 特别地，自旋波积分已由延迟横向自旋极化率得到

$$
\chi^{+-}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t) = \mathrm{i}\Theta(t)\langle[S_q^+(t), S_{q'}^-(0)]\rangle, \tag{4.36}
$$

式中 $\Theta(t)=1$（当 $t>0$），或 0（当 $t<0$）. 因为是半满情形，纵向自旋、电荷及能量涨落不必考虑. 沿着这个思路，已有不少人进一步研究了 RPA 横向自旋极化率[4.123-4.127]

$$
\chi_{\mathrm{RPA}}^{+-}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',Z) = \sum_{\tilde{q}} \chi_0(\boldsymbol{q},\tilde{\boldsymbol{q}},Z)[1 - U\chi_0(\tilde{\boldsymbol{q}},\boldsymbol{q}',Z)]^{-1}, \tag{4.37}
$$

这个 $\chi_0(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',Z)$ 是裸的横向自旋极化率. 在半满情形，它是（4.31）式的带间林哈德（Lindhard）函数乘上相干因子（4.33）式. 主要结

果是发现 $\chi^{+-}_{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',Z)$ 显示出戈德斯通(Goldstone)极点，对应着传播着的自旋波. 可以给出对所有 U/t 值的自旋波速的解析表示式. 特别值得一提的是，它的强关联展开，当 $U/t\gg 1$ 极限时，得到下列表达式：

$$\begin{bmatrix} \chi^{\sigma,-\sigma}_{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',Z) \\ \chi^{\sigma,-\sigma}_{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{Q},\boldsymbol{q}',Z) \end{bmatrix} \xrightarrow{U/t\gg 1} \frac{1}{Z^2-\omega_q^2}\begin{bmatrix} -2J(1+\varepsilon_q/4t) \\ \sigma Z \end{bmatrix}, \tag{4.38}$$

这里 ω_q^2 是自旋波的色散关系，是

$$\omega_q = 2J\sqrt{1-(\varepsilon_q/4t)^2}. \tag{4.39}$$

因此，在强关联极限下，RPA 横向极化率给出自旋波色散关系是与海森伯模型 LSW 理论在 $J=4t^2/U$ 时的色散关系相同的.

图4.23[4.121,4.122]给出 RPA 自旋波速的 U/t 依赖关系. 自旋波刚度常数 ρ_s 和垂直方向的均匀极化率也可以从 SDW 自由能对辅助场的泛函微分而获得[4.129,4.130]，连同(4.26)式，这个步骤确认了

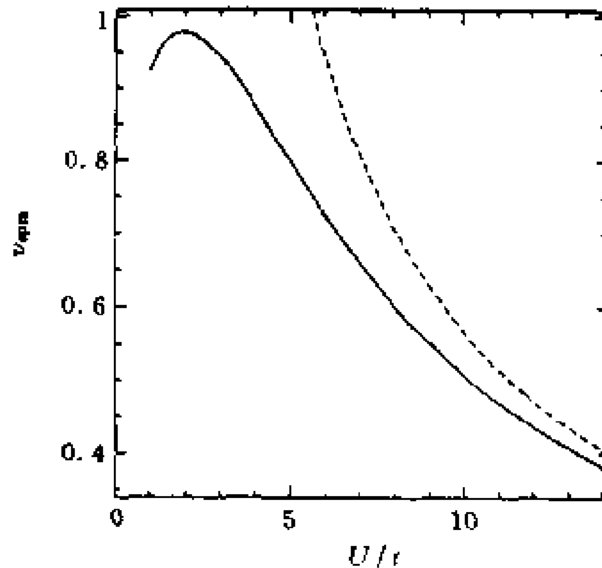


图4.23 单带 Hubbard 模型 SDW 态中 RPA 的自旋波速 $C=v_{\mathrm{spin}}$，与 U/t 的关系(实线)，以及与海森伯模型 LSW 理论结果 $C=\sqrt{2}J$ (虚线)的比较、这里 $J=4t^2/U$

RPA 给出的自旋波速的结果.

动力学的横向自旋极化率被用来推导子晶格磁化$\langle S^z(\boldsymbol{q})\rangle$的涨落诱导的重整化(仅在单圈水平). $\langle S^z(\boldsymbol{q})\rangle$与完全的单粒子格林函数通过下式联系

$$\langle S^z(\boldsymbol{q})\rangle=\frac{T}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\epsilon_n,\alpha,\beta}\sigma^z_{\alpha\beta}G^{C}_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\epsilon_n)\exp(\mathrm{i}\eta\epsilon_n),\quad(4.40)$$

这里,$\eta>0$是个无穷小量,$\epsilon_n=(2n+1)$是费米子松原(Matsubara)频率,α,β是分量x,y或z在单圈水平. 戴森(Dyson)方程

$$[G^{C}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\epsilon_n)]^{-1}=\delta_{\alpha\beta}[G^{0C}_{\alpha}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\epsilon_n)]^{-1}-\sum_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\epsilon_n)\quad(4.41)$$

中的不可约自能$\sum_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\epsilon_n)$被取代为单 RPA 涨落交换(见图4.24(b)). 原则上说,剩余相互作用导致单粒子激发与横向、纵向

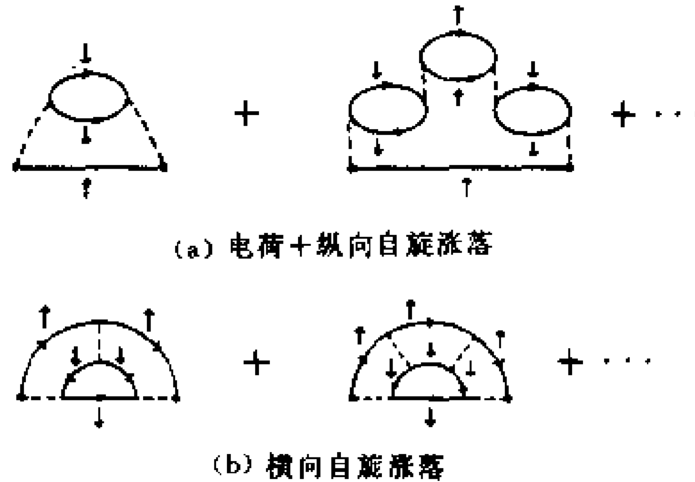


图4.24 单圈近似的自能. 实线表示 SDW 格林函数 $G^{C}_{\sigma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\epsilon_n)$, 自旋$\sigma$取向已标出、虚线是 Hubbard 相互作用[4.123]

及电荷涨落间的耦合. 然而,当$U/t\gg1$,自能中的主要部分是来自$\chi^{+-}_{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',Z)$的低能自旋波模. 其他的沟道仅当$U/t\ll1$时才起作用[4.121,4.123,4.126]. 特别令人感兴趣的是子晶格磁化的强关联极限的

结果，即

$$\langle S^z(q)\rangle = 1 - \frac{2}{N}\sum_k{}' l \frac{1}{\sqrt{1-(\varepsilon_q/4t)^2}} \approx 0.303. \quad (4.42)$$

这就是著名的 LSW 理论的结果. 因此，如我们已经注意到的，它与表4.2给出的结果是符合得不错的. 似乎可以得出结论：SDW 加上 RPA 涨落允许解析地研究 Hubbard 模型半满情形的单粒子激发和自旋动力学. 在弱耦合(或中等耦合)区域与强耦合极限间作了内插. 强关联情形给出的结果与海森伯模型的 LSW 理论结果相似.

(3) 杂质效应

用无磁格点部分取代2D 海森伯模型中的个别的自旋，已被用来研究或识别局部空位对奈耳(Neel)转变的影响及子晶格磁化所受到的巡游空穴的影响[4.131~4.135]. 经过研究已知，在电子型铜氧化物中奈耳态的破坏，主要是由于渗逾效应. 而在空穴型铜氧化物中，载流子造成的窘组(frustration)导致奈耳温度 $T_N(X)$十分迅速地被抑止. 不同的机制，对相图中电子-空穴的不对称性可以提供一个说明.

在60年代就研究了磁性自旋模型中的磁性杂质[4.137,4.138]. 2D 海森伯模型中[4.136,4.139,4.140]单铁磁链以及单个的、随机分布的空位，都曾用 LSW 理论作了研究. 包含空位的海森伯哈密顿量为

$$H = J\sum_{\langle ij\rangle} \boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j - \tilde{J}\sum_{\boldsymbol{R}_l}\sum_{j(l)} \boldsymbol{S}_l\cdot\boldsymbol{S}_j, \quad (4.43)$$

式中点阵位矢 $\boldsymbol{R}_l$ 表示杂质的随机位，$j(l)$表示杂质的四个最近邻. 杂质浓度 x 由 $x=(1/N)\sum_{\boldsymbol{R}_l}$ 给出. N 是格点位的总数. 当 $J=\tilde{J}$时，这个哈密顿量描述了点阵主体及其中的空位. 用 LSW 理论，这个问题等价于霍尔斯坦-普里马科夫(Holstein-Primakoff)玻色子被随机分布的杂质弹性地散射. 在稀疏极限，可以用 T-矩阵近似求解. T-矩阵可以精确地处理幺正散射. 利用示于图

4.25[4.136]中的戴森方程，自旋波传播子可以解析地估算.

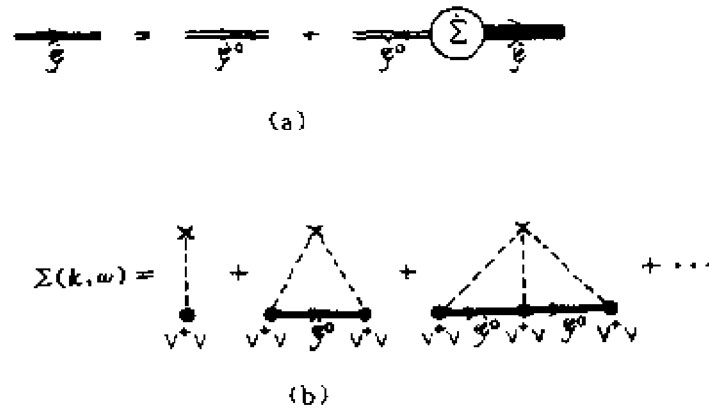


图4.25 (a) 无序海森伯(Heisenberg)模型中自旋波传播子的戴森(Dyson)方程；(b) 自能的 T-矩阵近似

图4.26[4.136]给出的是BZ对角方向的、空位诱导的自旋波色散的重整化. 对于 Γ 点附近的小 $\boldsymbol{k}$ 值点，色散保持为线性. 对于中等能量，共振出现在散射 T-矩阵中. 长波长自旋波被推向较低能

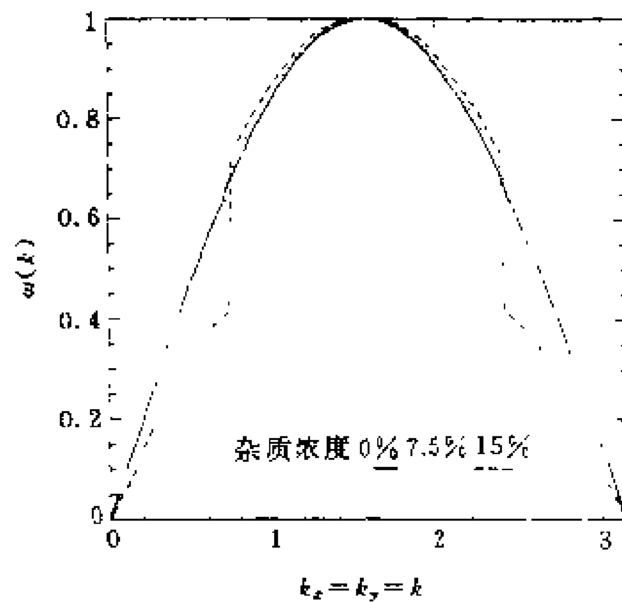


图4.26 2D反铁磁海森伯模型的线性自旋波色散关系，取了两个杂质浓度. 未掺杂情形的色散(实线)给出作为对照

量，接近磁波子带顶部的自旋波能量增加. 对于足够大的杂质浓度，自旋波以及共振(在中等能量处)不能被清晰地分开. 这可以说明图4.26中的不连续性. 对于低浓度情形，可以导出自旋波速 C 的近似的简化式

$$C = (1 - \alpha x)J/\sqrt{2}, \quad \alpha \approx 3.1. \tag{4.44}$$

当 $x \geqslant 0.05$ 时，需要加 x 的平方项修正. 斜率 $\alpha \approx 3.1$ 与 $La_2Cu_{1-x}Zn_xO_4$ 中观察到的、随 Zn^{2+} 掺入奈耳温度 $T_N(x)$ 的下降是一致的. 也与 N 型 Nd-Pr 系统中的 $T_N(x)$ 符合. 它支持了这样一个观念：N 型掺杂材料中反铁磁性的破坏是渗逾所驱使的. 当然，对于 N-P 不对称性还有其他的解释，不在这里介绍.

4.4.2 半满情形的单粒子激发

(1) t-J 模型中的单空穴态

在 t-J 模型的框架中低浓度空穴极限下的铜氧化物载流子动力学可以映射为自旋1/2反铁磁体基态中运动着的单空穴问题. 因此，在这个模型中的单空穴性质以及关于准粒子概念对空穴运动的适用性问题，已被广泛地研究了. 还有了很好的综述[3.140]. 这里将集中概述单空穴的近似准粒子波函数问题的解析构架，这一问题密切地与串态概念相关[3.128,3.129,3.83]. 它的结果与小模型系统对角化[2.40,3.84～3.86,3.135]及其他数值方法的结果[4.146]符合得很好.

从奈耳有序的海森伯模型基态出发，在 j 位产生一个空穴. 这个空穴向它的最近邻位的跳迁将增加它的势能. 这是破坏伊辛(Ising)键的结果. 这些翻转了的自旋(缺陷)在空穴运动过程中被建立并连接成“串”.

图4.27中是一个例子. 空圈对应的势能增加为 $(J/2)(2\nu+1)$，ν 是沿路径跳迁的步数. 仅当这个势垒可以被横向自旋涨落或其他过程[3.83,3.87～3.89]所“克服”时，空穴的相干退局域才可以出现. 这个问题可以用各向同性 t-J 模型并将其分解为两部分进行研究. 一部分是 t-J^z 模型，另一部分是扰动的 xy 部分.

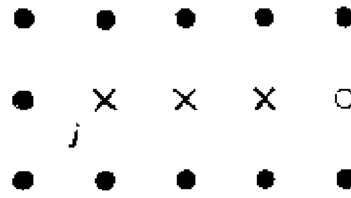


图4.27 在奈耳(Neel)态$|\phi^N\rangle$中空穴(空圈)从j位开始运动产生的串态,实圆表示奈耳(Neel)序的自旋取向,失配的自旋(缺陷)用×表示,窖组键用点线表示

$$\begin{cases} H_{t-J}=H_0+H_1, \\ \quad H_0=H_t+H_{\text{Ising}} \\ \qquad =-t\sum_{\langle ij\rangle\sigma}(\hat{C}^{\dagger}_{i\sigma}\hat{C}_{j\sigma}+\hat{C}^{\dagger}_{j\sigma}\hat{C}_{i\sigma}) \\ \qquad\quad +J\sum_{\langle ij\rangle}(S^Z_iS^Z_j-n_in_j/4), \\ \quad H_1=H_{\perp}=\frac{J}{2}\sum_{\langle ij\rangle}(S^+_iS^-_j+S^-_iS^+_j), \end{cases} \tag{4.45}$$

式中用$|j,\nu,P(\nu)\rangle$表示串态,它描述从j位开始连续向前跳迁ν步得到的态.$P(\nu)$表示跳迁路径不同几何配置集合中的成员.伊辛能量对于一些特殊几何配置的特殊依赖,在这里暂时不予考虑.H_0的基态的自然假设是以j为中心的瓦尼尔(Wannier)类束缚态波函数

$$|\Phi_j\rangle=\sum_{\nu}\alpha_{\nu}\Big(\sum|j,\nu,P(\nu)\rangle\Big). \tag{4.46}$$

选取奈耳态中有四个失配伊辛键的态能量作为能量零点.得到

$$H_{\text{Ising}}|j,\nu,P(\nu)\rangle=\frac{1}{2}J[(z-2)\nu+1-\delta_{\nu,0}]|j,\nu,P(\nu)\rangle, \tag{4.47}$$

式中$Z=4$是最近邻配位数.(4.47)式表示这样一个事实:第一次跳迁产生三个失配键,接下来的再跳迁再增加两个失配键(暂不管特殊几何效应的影响),将(4.46)式代入H_0的薛定锷方程,并定义

$\tilde{t}=(Z-1)^{1/2}t$，得到了关于另一个量 β_ν 的方程 $\beta_\nu=(Z-1)^{\nu/2}\alpha_\nu$ 有

$$\begin{cases} -\dfrac{Z}{Z-1}\tilde{t}\beta_1 = E_B\beta_0, \\ -\tilde{t}(\beta_{\nu-1}+\beta_{\nu-1}) = [E_B - J(\nu+1/2)]\beta_\nu, \end{cases} \tag{4.48}$$

式中，E_B 是态 $|\Phi\rangle$ 空间中的基态能．用数值方法可以确定它是 $(E_B+J)/t\approx-2\sqrt{3}+2.74J^{2/3}$．将(4.48)式映射成连续型形式，即一个在线性增长势中的粒子的薛定谔方程[4.149]，人们发现激发态的能级间隔正比于 $(J/t)^{2/3}$．$|\Phi_\nu\rangle$ 的长程包络线是高斯型的，其长度正比于 $1/\sqrt[3]{J/t}$[4.149,4.150]．(4.46)式中的局域单空穴态的图象并不完全正确．t-J^z 和完全的 t-J 哈密顿量都导致两个相邻瓦尼尔态 $|\Phi_i\rangle$ 的交叠，因而退局域．基本的概念是：空穴运动产生的"缺陷"被"愈合"，并因此有效地传输这个空穴离开它的开始位置．而且，奈耳组态被复原．

图4.28　t-J 模型中的跳迁过程．(a)Trugman 路径：从 i 位开始，在小四方块上绕一圈半，空穴停在 j 位，恢复了奈耳(Neel)组态．(b)串截过程：横向自旋涨落通过两个位并将串的源从 j 漂到 i(见(2))把空穴从 i 位起算的串长度截断(见(1))

图4.28给出了两种可能的情形．图4.28(a)示出的所谓 Trugman 过程，导致次近邻的交叠．它意味着串态基组(4.46)式是过完备的(oversomplete)．图4.28(b)的过程是自旋涨落诱导的．它描述了一个由 $H_\perp$ 诱导的第二次近邻(第三最近邻)的跳迁．

另一个有效的紧束缚图象是构造一个平移不变性的近似单空穴基态

$$|\Psi(\boldsymbol{k})\rangle = (2/N)^{1/2}\sum_{j\in A}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}|\Phi_j\rangle, \tag{4.49}$$

式中 N 是格位数，A 表示一个特殊的磁波子晶格. 这个假设可以看作是绝热近似. 因为在串势中的激发态被忽略了. 单空穴色散来自

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\langle\Psi(\boldsymbol{k})|H_{t\text{-}J}|\Psi(\boldsymbol{k})\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{k})|\Psi(\boldsymbol{k})\rangle}. \tag{4.50}$$

它给出重整化紧束缚能，包括至第三最近邻跳迁幅 t_1 和 t_2[4.147]，

$$\begin{cases} E(\boldsymbol{k})=4t_1\cos k_x\cos k_y+2t_2(\cos 2k_x+\cos 2k_y), \\ t_1=t_J+t_t=2\dfrac{J}{Z-1}\sum_{\nu}\beta_\nu\beta_{\nu+2}-\dfrac{2\tilde{t}}{(Z-1)^3}\beta_2\beta_3, \\ t_2=t_J/2, \end{cases} \tag{4.51}$$

式中正比于 J 的项表示自旋涨落诱导的跳迁. 正比与 $\tilde{t}$ 的项描述次近邻 Trugman 路径. 单粒子色散被强烈地重整化，其带宽由 J 设定而不是由裸跳迁矩阵元设定. 最低阶的 Trugman 路径跳迁6步可以复原奈耳背景. 相关的跳迁幅是一个正比于 $\tilde{t}/(Z-1)^3=\tilde{t}/27$的一个小量. 它包含在因子 $\beta_2\beta_3$中，对于大部分 J/t 的取值. Trugman 路径给出一个小的修正. 色散(4.51)式没有考虑超出奈耳态的基态量子自旋涨落. 使用累积技术可以近似地加入这个效应，相似于(4.50)式的色散为[4.151]

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\langle\Omega^\dagger\Psi^\dagger(\boldsymbol{k})[L_{t\text{-}J}\Psi(\boldsymbol{k})]\Omega\rangle_0^c}{\langle\Omega^\dagger\Psi^\dagger(\boldsymbol{k})\Psi(\boldsymbol{k})|\Omega\rangle_0^c} \tag{4.52}$$

这里 $\Psi^\dagger(\boldsymbol{k})$产生态$|\Psi(\boldsymbol{k})\rangle$，$L_{t\text{-}J}$是 t-J 模型的刘维尔(Liouville)算符，Ω 是一个散射算符，它产生基态关联. 以横向自旋涨落为扰动，已用微扰论进行了估算. $\langle\cdots\rangle_0^c$中的下标0表示对于未扰动哈密顿量 H_0基态取的期望值. c 表示采用累积量(cumulant)技术，它是一种适宜于研究基态涨落对动力学行为的影响的方法.

图4.29(a)中给出色散(4.52)式与 Lanczos 对角化结果的比较(对角化是在16位和18位团簇上进行的). 定量的符合是明显的.

还有几点值得提一下：

(i) 在图4.30[4.161]中给出典型的等能图.单空穴基态定位在$k=(\pi/2,\pi/2)$为中心的空穴包内，这个中心就是磁布里渊区边界的中心.这个结论是与各种其他解析的结论以及数值的结论是相符合的[4.146,4.152~4.154,4.117,4.172].在串势情形，取(4.50)式$t_1=0$，即将跳迁截断，这时沿$(\pi/2,\pi/2)$—$(\pi,0)$是简并的.这个简并可以由于Trugman路径和基态涨落而解除.当$0.2<J/t<1$，沿$(\pi/2,\pi/2)$—$(\pi,0)$方向色散却是很平坦的.这里，与其他方法相比较，差别是很细微的.图中方块和菱形表示的是对角化的结果.可以看出，在4×4团簇计算中，$k=(\pi/2,\pi/2)$与$(\pi,0)$两点由于对称性而简并.而且，在大部分对角化方法计算中均作了简化，忽略了Trugman路径及它对沿$(\pi/2,\pi/2)$—$(\pi,0)$方向的色散的影响.空穴包的位置对于小的微扰是极敏感的，例如未包含在t-J模型中的次近邻跳迁t'项[3.140].

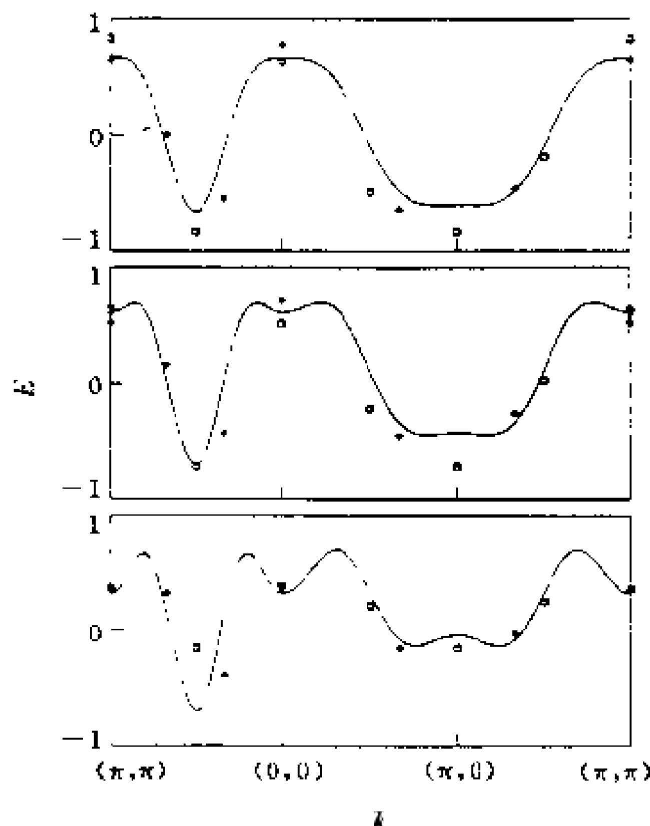


图4.29 t-J模型的单空穴带结构(实线)，t/J＝2.5，5.0，10.0(从上到下)，并与有限尺寸对角化的结果比较(方块表示4×4团簇结构；菱形表示18位团簇结果.$E(k)$对于4×4团簇，在$(\pi/2,\pi/2)$，$(\pi,0)$两点是简并的.带的重心已选为能带的零点[4.148]

(ii) 带宽$W=|E(\pi/2,\pi/2)-E(0,0)|$，它粗略地量度有效质量$m^*$，近似地有(当$0.1<J/t<0.4$时，)$W\approx1.5J^{\alpha}$，$\alpha\approx1$.指数$\alpha$与Lanzcos研究等方法是相容的.自洽Born近似方法给出略小些

的 α 值，$\alpha\approx0.79$. 由团簇计算给出的单空穴基态能是

$$E(\pi/2,\pi/2)/t=-3.17+2.83\,(J/t)^{0.73},$$

当$0.2<J/t<1.0$.

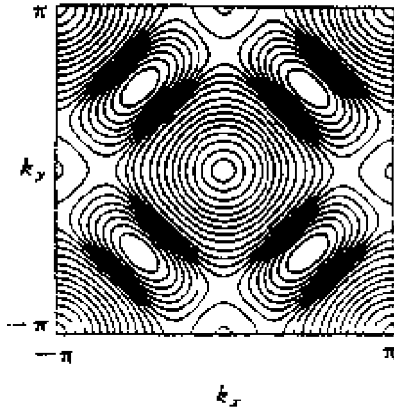


图4.30 t-J 模型中退局域单空穴串态的能量等高图$E(\boldsymbol{k})$－常数. 基态定位在 $\boldsymbol{k}=(\pm\pi/2,\pm\pi/2)$的空穴包中，中心在磁布里渊区边界的中点

(iii) 在伊辛极限情形，从串势研究中得到的 $E(\pi/2,\pi/2)-E(0,0)$这个差值与团簇对角化的结果定量符合. Lanczos 方法给出单空穴基态能量是[4.158]

$$E(\boldsymbol{k}_0)/t=-3.620+2.924\,(J/t)^{0.666},$$

指数与局域串势态的指数一致[3.129]. 在双空穴伊辛(Ising)极限及各向同性极限中，串势已被给出. 在各向同性极限中，当 J/t 大于一个临界值$(J/t)_c\approx0.3\sim0.5$时，出现了束缚的 $d_{x^2-y^2}$对称的双空穴基态. 与 Lanczos 对角化结果也是一致的. 如何正确地解释这个双空穴谱函数，仍存在着不确定性.

动量分布 $n(\boldsymbol{k})$，有人用串势在刚带近似下作了估算. 没有能给出所希望的随 x 的演变，即没有得到从 $x\ll1$时的空穴包向自由电子大费米面($x\approx1$)的过渡这一演变.

高温级数展开[4.159]和 Lanczos 方法指出了当 $x\approx0.05$时，t-J 模型给出了大的费米体积. 但应该说，这方面仍需要作更多的工作.

(2) t-J 模型中的反铁磁自旋极化子

这里主要介绍 t-J 模型中单空穴谱的性质. 下节讨论 Hubbard 模型. 这里主要介绍图形技术的结果，就是说所谓的自洽 Born 近似(SCBA)[4.149,4.152,4.160~4.162]. 关于有限团簇对角化的类似结果，请参阅有关文献[3.135,3.140].

标准图形方法不适用于 t-J 模型，因为 Hubbard 算符，即(2.8)式中的 $\tilde{C}^{\dagger}_{i\sigma}$ 法不满足费米代数. 为了绕过这个问题，求助于辅

助费米子(Slave-Fermion)表象. 这里,裸费米子算符 $C_{i\sigma}^{\dagger}$ 被取代为由两部分算符组成的复合算符. 这两部分分别是:无自旋空穴子(holon)的费米子算符 $h_i^{\dagger}$ 和自旋子(spinon)算符 $S_i^{\pm}$. 对应关系是:

$$\left.\begin{aligned} C_{i\uparrow}^{\dagger} &\equiv h_i, \\ C_{i\downarrow}^{\dagger} &\equiv h_i S_i^-, \\ [h_i, S_i^+] &= 0, \end{aligned}\right\} \Leftrightarrow \begin{cases} |0\rangle_F \leftrightarrow |1,\uparrow\rangle_{SF}, \\ C_{i,\uparrow}^{\dagger}|0\rangle_F \leftrightarrow h_i|1,\uparrow\rangle_{SF}, \\ C_{i,\downarrow}^{\dagger}|0\rangle_F \leftrightarrow h_i S_i^-|1,\downarrow\rangle_{SF}, \\ \text{非物理的} \leftrightarrow S_i^-|1,\downarrow\rangle_{SF}, \end{cases} \tag{4.53}$$

这里原始的费米真空 $|0\rangle_F$ 表示 i 位处是空的. 它被映射为在 i 位由一个空穴子和一个自旋向上的自旋子占据. 在 SF 标记的新希尔伯特空间中对应着 $|1,\uparrow\rangle_{SF}$. 这个空间中包含有非物理的态 $|1,\downarrow\rangle_{SF}$,因此,必须对 t-J 模型的 SF 表象加以限制. 以便投影掉这些非物理的态:

$$H_{t\text{-}J} = H_{t\text{-}J}^{SF} + H_c, \qquad H_c = \lambda\sum_i h_i^{\dagger} h_i S_i^- S_i^+, \tag{4.54}$$

这里暗含 $\lambda\to\infty$ 极限. 原则上,这个限制必须包括在图形展开中. 然而,它原来仅只在伊辛极限情形中才是适合的[4.19]. 根据(4.53)式中的对应,双占据自动地被排除,

$$\hat{C}_{i\uparrow}^{\dagger}|\downarrow\rangle_F = 0 \Leftrightarrow h_i|0,\downarrow\rangle_{SF} = 0, \tag{4.55}$$

(4.53)式可以经过标准的子晶格转动后,代入到(2.8)式中. 这样,允许接着使用霍尔斯坦-普里马科夫方法于 LSW 理论中. 针对自旋子,可以引入玻色算符

$$S_i^+ \approx a_i, \quad S_i^- \approx a_i^{\dagger}.$$

并施行博戈留波夫(Bogoliubov)变换

$$\alpha_q = u_q a_q - v_q a^{\dagger}{}_{q}$$

到线性化海森伯哈密顿量的对角表象中, u_q, v_q 是通常的博戈留波夫变换的相干因子. 这样,就将 t-J 模型映射成

$$\begin{aligned} H_{t\text{-}J} = &\frac{Zt}{\sqrt{N}}\sum_{qk}[h_k^{\dagger} h_{k-q}\alpha_q(u_q\gamma_{k-q} - v_q\gamma_k) + \text{h.c.}] \\ &+ \sum_q \omega_q \alpha_q^{\dagger}\alpha_q + E_J^0 + H_c, \end{aligned} \tag{4.56}$$

$Z=4$是最近邻配位数，$\gamma_q\equiv(\cos q_x+\cos q_y)/2$，LSW 自旋波色散 $\omega_q=2J(1-\gamma_q^2)^{1/2}$，$E_J^0$ 是 $s=1/2$ AF 海森伯模型的 LSW 基态能. 哈密顿量(4.56)式仅仅包含那些能被标准图形方法处理的算符. 这个哈密顿量使人想起了小极化子问题. 然而，对于裸空穴不存在动能项，因此，空穴子仅借助于吸收和发射自旋涨落而跳迁. 我们略去 C 电子格林函数变换进入空穴子格林函数等理论细节及进一步的近似. 只是在图4.31中给出 SCBA 谱函数，它是在32×32团簇上经过迭代计算的结果[4.162]. 这个谱显示准粒子(QP)极点，被一个数量级为 J 的能隙与宽的连续谱的下边界分隔开. 连续谱

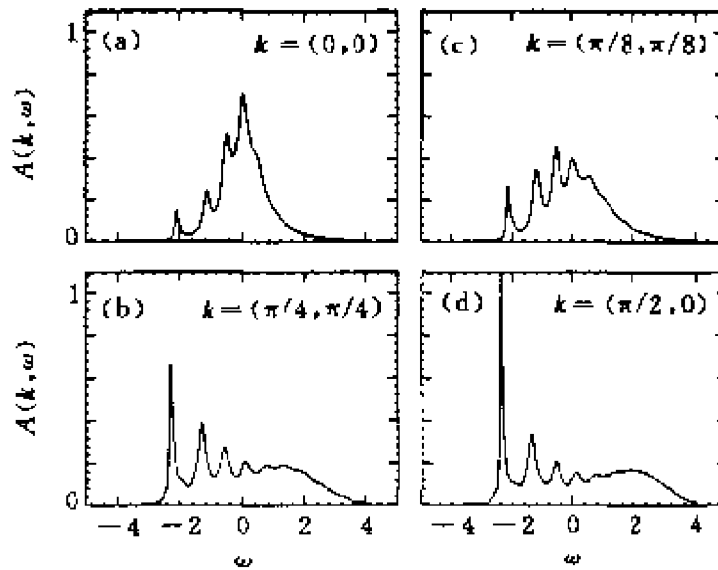


图4.31 t-J 模型中 SCBA 的单空穴谱函数 $A(k,\omega)$. $J=0.2t$，并取反铁磁不可约 BZ 中的几个 k 值. ω 以 t 为单位

宽为$6t$ 的量级. 非相干强度明显地重新分布是由于空穴子受到自旋波(自旋子)多重散射的结果. 准粒子总权重 Z_k 大大地减少 $Z_k\ll 1$. 另外，相对于BZ 边界准粒子极点强度而言，BZ 中心处的 Z_k 是被压低了. Z_k作为 J 的函数：$Z_{k=(\pi/2,\pi/2)}\approx 0.64J^{0.67}$，其中$0.05\leqslant J\leqslant 0.5$. 这个准粒子极点直接对应着相干单空穴基态.

图4.32[4.162]中的准粒子极点的色散关系与图4.29中用相同 J 值所作计算的结果非常符合. SCBA 给出的单空穴基态波矢也是

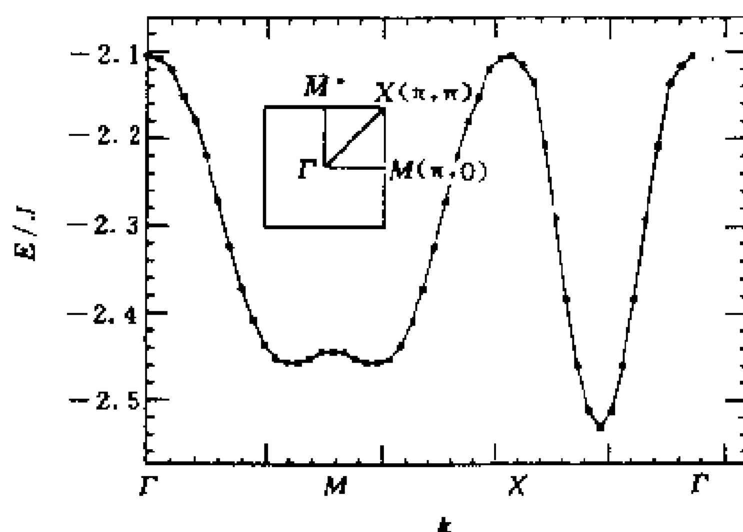


图4.32 t-J 模型中，$J=0.2t$，32×32团簇 SCBA 单空穴色散曲线，沿 BZ 的 Γ 的给出（见内插图）. 能量以 J 为单位

$(\pi/2,\pi/2)$. 然而，在 SCBA 中没有明显地包含 Trugman 路径. 甚至在大 J 极限情形：在 $E_{QP}(\boldsymbol{k})$中仍有空穴包出现. 其带宽定义为 $W=|E_{QP}(\pi/2,\pi/2)-E_{QP}(0,0)|$，可以表示为 $W=1.5J^{\alpha}$，$\alpha\doteq 0.79$，其中$0.01<J<0.5$，Lanczos 结果是$\alpha=1.0$. 两者基本符合. 基态能在 SCBA 中是 $E_{QP}(\pi/2,\pi/2)=-3.11+3.05J^{0.69}$，其中 $0.1<J/t<1.5$，Lanczos 方法的结果是$-3.17+2.83(J/t)^{0.73}$. 不仅准粒子性质，而且完全的 SCBA 谱也基本上定量地符合于小团簇数值对角化的谱，只要选取相同的点阵几何. 图4.33[4.161,2.40]示出了有关的结果. 由 SCBA 的有限尺寸的标度研究，得到了单空穴基态中热力学极限下的不等于零的准粒子谱权重 $Z_{k=(\pi/2,\pi/2)}$. 这点也是与 Lanczos 对角化和一些别的研究相同的. 但这是与安德森的理论是不一致的[4.163]. 有人甚至断言：费米液体图象似乎对量子反铁磁中的单空穴激发仍是适用的.

(3) SDW 态中的"口袋"和反铁磁自旋极化子

施瑞弗(Schrieffer)等人[4.121]指出，空穴掺杂进入 Hubbard 模型中 SDW 态后，破坏磁有序参数的方式与 t-J 模型中载流子的情

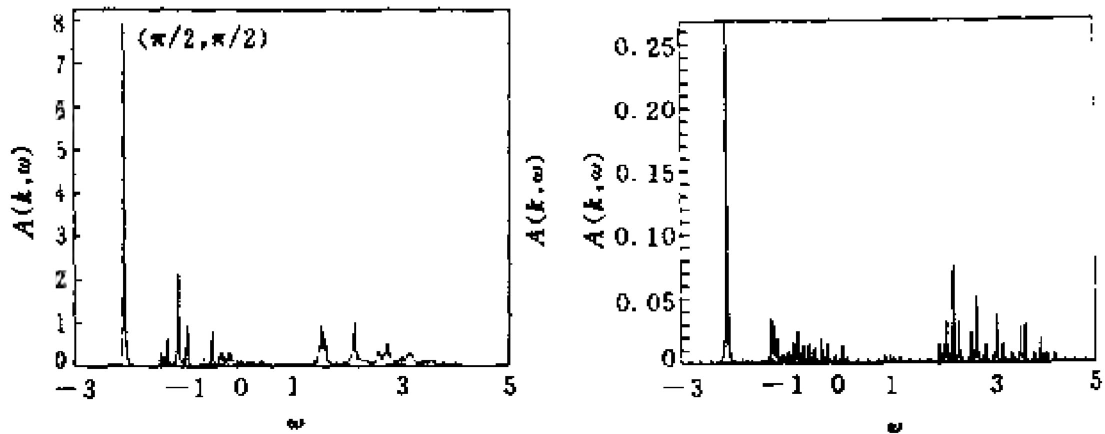


图4.33 t-J 模型中4×4团簇 SCBA 谱函数 $A(k,\omega)$，$k=(\pi/2,\pi/2)$，$J=0.2t$（左半）并与 Lanczos 单空穴谱（右半）作比较. 为了计入基态能的重整化，SCBA 谱已移动了约0.28. ω 以 t 为单位

形相似. 事实上，引入到 SDW 态中的空穴导致了 Staggered 磁化 $\langle S^z(q)\rangle$ 的减弱，即形成"口袋"，其尺寸为相干长度

$$\xi_{\mathrm{SDW}}=v_{\mathrm{F}}/\pi\Delta, \qquad (4.57)$$

式中 Δ 是 SDW 序参数（见式(4.30)和(4.34)）. v_{F} 是费米速度. 这个减弱是空穴和纵向及横向涨落耦合的结果，见图4.34. 当 $U\ll 4t$，纵向涨落是主要的"源"，而 $U\gg 4t$ 时横向是主要的. 它们导致在空穴附近的窘组(frustration)效应与串势图象是相似的. 在 SDW 态中反铁磁自旋极化子谱的特征以及它们与 t-J 模型中单空穴激发的关系等问题的研究，目前尚不

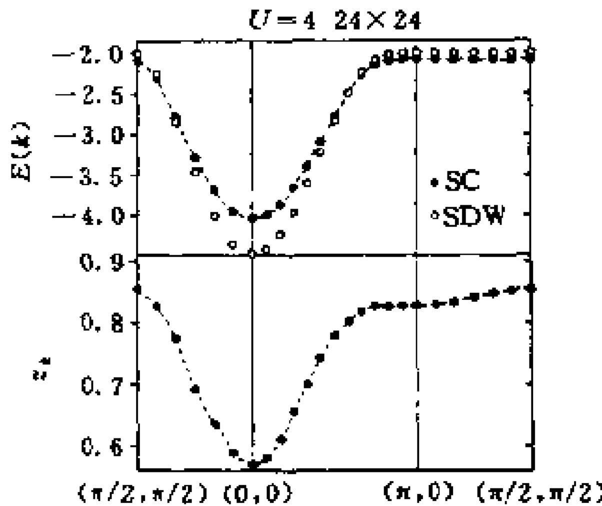


图4.34 单带 Hubbard 模型24×24团簇 SDW 态中的单空穴 SDW-SCBA 准粒子性质，k 为 BZ 边界点. 上半图：SDW-SCBA 中准粒子色散关系 $E_{\mathrm{SDW}}^{\mathrm{SCBA}}(k)$（实圆，标以 SC）及裸 SDW 色散 $E_{\mathrm{SDW}}(k)=(\epsilon_k^2)+\Delta^2)^{1/2}$. 取 $2\Delta=U$（空圆）. 下半图：SDW-SCBA 中准粒子权重 Z_k. 能量以 t 为单位

很多. 这里只指出最近 Brenig W. 等人[4.127,4.164,4.165]用自洽 Born 近似方法在 SDW 态中发现的谱使人们联想起 t-J 模型中自旋极化子方法的结果[4.149,4.160~4.162], 见图4.34[4.127]. 我们仅强调一点, 在图4.34的下图中可以最清楚地看到, 在 BZ 中心处, 准粒子权重 Z_k 达到最小值.

4.4.3 有限掺杂情形中的磁关联和自旋动力学

掺杂后, 铜氧化物中的磁关联发生很大变化. 大约引入2%的空穴, 比如经由 Sr 置换为 $La_{1.98}Sr_{0.02}CuO_4$或在 Nd_2CuO_4中用 Ce 置换14%的 Nd 成为 $Nd_{1.86}Ce_{0.14}CuO_4$, 就足以抑制三维、公度的零温反铁磁有序[2.24,2.141]. LaSrCuO 样品上的中子散射给出自旋关联长度$\xi_s \propto d_{Cu-Cu}/\sqrt{x}$, $d_{Cu-Cu}=0.38\,nm$, 是 Cu 格点的最近邻距离. 这个关系式表明, 平面内的平均载流子间距建立的这样的一个长度范围内存在有反铁磁短程有序. 在 $x=0.075$和 $x=0.14$的 LaSrCuO 样品中, 还观察到了非公度自旋涨落. 自旋极化率虚部 $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$出现了四个峰, 它们是从反铁磁波矢 $\boldsymbol{q}=(\pi,\pi)$处移开而成为四个峰的(详见4.2节中子散射)[4.169,4.170]. Y 系样品的非公度自旋涨落尚无定论[4.171].

为阐明在有限掺杂情形中电子关联对磁基态及自旋激发的影响, 下面我们举两个例子. 一个是螺旋磁性的可能性; 另一个是顺磁态中 RPA 能给出什么结果.

(1) 螺旋有序

在正方点阵 Hubbard 模型中偏离半满时, 有一些工作研究了螺旋有序[4.172~4.181]. 在扭曲的序参数中运动的空穴可以增益动能, 窘组效应减弱. 这种情形是被作为反铁磁的对照情形而进行研究的. 它是由于部分的最近邻自旋铁磁趋向而导致的. 将动能增益与磁交换能损失两者相比较, 粗略论证表明, 可出现一种螺旋样的偏离反铁磁有序. 螺旋角正比于空穴浓度 x. 在 t-J 模型的串态中也有人用双极化子畸变来作解释, 它也是一种自旋背景的扭曲. 空

穴的运动诱发了一个非零的自旋流，它可以用被称为极化序参量的量表示. 这个极化使得量度螺旋的算符 $\Omega\times\nabla\alpha\Omega$ 取有限的期望值. 散射算符 Ω 在这里表示横向自旋涨落(Staggered 磁化). 在长波长极限中 $\nabla\alpha$ 是梯度算符. 详细的研究请参阅文献[4.172，4.181，4.185].

(2) 顺磁态中的电子关联

铜氧化物顺磁态中的电子关联在有限掺杂时，已被广泛地研究，使用自旋涨落交换作用来描述电子关联. 在中等关联区域，有人用 RPA 方法十分详细地研究了 Hubbard 模型. 它们的目标是双重的. 一方面是，作为一种微扰近似，通过与动力学极化率 $\chi(\boldsymbol{q},\omega_n)$、单粒子自能 $\sum(\boldsymbol{k},\varepsilon_n)$ 以及已有 QMC 量子蒙特卡罗计算结果的各种双粒子量作比较，可以考察 RPA 的适用性. 另一方面，RPA 计算已经有人与正常态及超导态实验数据作了比较[4.186~4.188]. 实验数据包括动力学结构因子 $S(\boldsymbol{q},\omega)$ 以及 NMR 弛豫率和奈特位移. 详细情况不在这里介绍了.

4.4.4 有限掺杂情形中的单粒子激发

为了模拟铜氧化物中有限掺杂顺磁态中的电子激发引入的概念是丰富面多样的. 与电子关联相伴的方法可以粗略地分为两类. 一类是强调强关联相互作用这一角色及其导致的各种各样的奇异的情形. 另一类是在更常规的框架的基础下处理多体效应. 目前还没有得到一个如在低掺杂区和反铁磁区已得到的那样的较清晰的物理图象. 本节选取辅助粒子方法作为第一类的代表，以图形理论作为第二类的代表.

(1) 安德森点阵模型中的辅助粒子

当 $U_p=U_{pd}=0$时，三带 Hubbard 模型等价于周期安德森模型(PAM)，它促使了许多研究组采用辅助玻色子(Slave-Boson，SB)方法[3.141~3.148]. 这方法已被证明在 PAM 中是很成功的[4.189,4.190]. 这个方法被用来明显地区分 Cu3d 轨道的不同组态. 它处理大关

联强度 U_d 的优点是限制了局域的希尔伯特空间. 正如人们已知的，这种区分(或称之为标记)是通过重表达$3d_{x^2-y^2}$空穴的产生算符 $d_{i\sigma}^{\dagger}$ 而实现的[4.191,4.192]：

$$d_{i\sigma}^{+} = b_i f_{i\sigma}^{\dagger} + \mathrm{sgn}(\sigma) a_i^{\dagger} f_{i,-\sigma}, \tag{4.58}$$

玻色算符 $b_i^{\dagger}$ 和 $a_i^{\dagger}$ 表示 $Cu3d^{10}$和 $Cu3d^{8}$组态. 它们在四方晶场中都是单重态. 赝费米算符 $f_{i\sigma}^{\dagger}$ 产生 $Cu3d^{9}$态. 因为(4.58)式扩大了希尔伯特(Hilbert)空间，导致了非物理态出现，不得不用所谓的 Q 电荷强加以限制，

$$Q_i = a_i^{\dagger} a_i + b_i^{\dagger} b_i + \sum_{\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} = 1, \tag{4.59}$$

它简单地表示系统中的每个 Cu 位上仅是三个组态 $Cu3d^{8}$,$Cu3d^{9}$，$Cu3d^{10}$中的一个. Q_i 表示 i 格位上的电荷 Q，表示玻色子及 f 电子数之和，是个守恒量. (4.58)式当引入$3d^{9}$组态的总角动量简并度(N)作为变数时更令人感兴趣. 考虑到晶场分裂，在铜氧化物中这个简并度是2，即$3d_{x^2-y^2}$有 $\sigma=\pm1$两种情形. 为了进一步简化，人们假设 U_d是无穷大并忽略玻色算符 $a_i^{\dagger}$，保留下 b_i. 这样人们可以采取大 N 极限. 在这个极限下，玻色子 b_i 变为经典的客体. 它可以用一个 C 数替代：$b_i \to r$，进而将局域限制条件(4.59)式用它的平均值替代. 这样，三带 Hubbard 模型变成为

$$\begin{aligned} H_{3\mathrm{pd}}^{\mathrm{SBMF}} = & \varepsilon_p \sum_{i\sigma} p_{i\sigma}^{\dagger} p_{i\sigma} + \sum_{\langle ij\rangle \sigma} t_{\mathrm{pp}}^{ij} (p_{i\sigma}^{\dagger} p_{j\sigma} + \mathrm{h.c.}) \\ & + (\varepsilon_d + \lambda) \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \\ & + \sum_{\langle ij\rangle, \sigma} (r t_{\mathrm{pd}}^{ij})(f_{i\sigma}^{\dagger} p_{j\sigma} + \mathrm{h.c.}) \\ & + \sum_i \lambda (r^2 - 1). \end{aligned} \tag{4.60}$$

这是一个无相互作用单粒子哈密顿量. 它的关键要素是漂移了的 d 能级和重整化了的 pd 杂化：

$$\varepsilon_d \to \bar{\varepsilon}_d = \varepsilon_d + \lambda, \qquad t_{\mathrm{pd}}^{ij} \to r t_{\mathrm{pd}}^{ij}, \tag{4.61}$$

λ 是拉格朗日(Lagrange)乘子，是在引入限制条件时引入的. 它和

r 都是由自洽条件确定的，要求哈密顿量 H_{3bd}^{SBMF} 自由能为极小，

$$\begin{aligned}&\sum_{j\sigma} t_{pd}^{0j}\langle f_{0\sigma}^{\dagger} p_{j\sigma} + \text{h.c.}\rangle + 2\lambda r = 0,\\&\sum_{\sigma}\langle f_{0\sigma}^{\dagger} f_{0\sigma}\rangle + r^2 - 1 = 0.\end{aligned} \tag{4.62}$$

进而考虑(4.59)式的平均场形式．注意忽略 $a_i^{\dagger}$ 就是 $\langle a_i^{\dagger} a_i\rangle$ 为零．反常的期望值 r 可以用古兹威勒(Gutzwiller)约化 pd 混合给予解释．拉格朗日参数 λ 导致了重整化的 Cu3d 能级，它钉扎在费米面处，致使在这个平均场中没有多于一个 $d_{x^2-y^2}$ 空穴加入．这个漂移了的 d 能级是近藤问题的阿布里科索夫-绍尔(Abrikosov-Suhl)共振平均场形式．为了得到完全的单粒子谱，这个平均场理论是不充分的．事实上，由于 r 和 λ 的高斯涨落，$O(1/N)$ 自能修正不得不被包含进来，以便得到裸 $3d^{10}$ 态的特征．这是一个标准的但是是技术性的程序，不在这里详述．

图4.35给出空穴掺杂情形中一个大大简化了的三带 Hubbard 模型的角积分 PES 谱．仅仅一个宽为 W_{O-O} 的氧能带及一个平坦

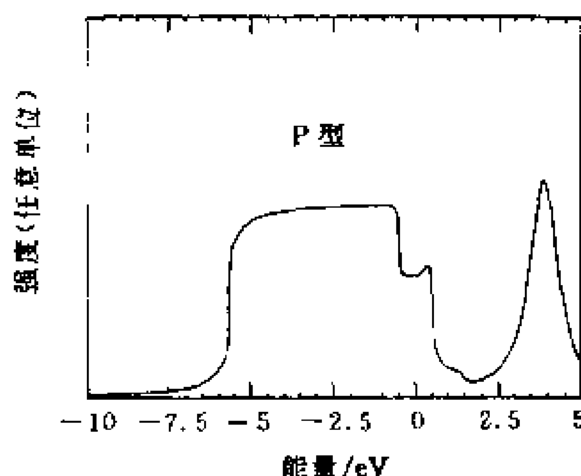


图4.35 三带 Hubbard 模型中 Slave 玻色子研究的组合 Cu-O 角积分(逆)光电子谱．空穴浓度 $x=0.1$，氧带宽 $W_{O-O}/t=4.0$；$\Delta/t=1.1$，$t=2\sqrt{2}$ eV[3.146]

的态密度被计入，非成键氧轨道被略去. 并且 $t_{pd}^{\prime}=t$，假设为各向同性，图中扩展的峰（以 -2.5 eV 为中心）是氧带. 4.0 eV 处的峰是裸的 $Cu3d^{10}$能级，它是作为$O(1/N)$修正后给出的. 这里特别重要的是重整化了的 d 能级正处在费米能级处（约0 eV). 这个在电荷转移隙中的近藤类型共振，使人联想起图3.21，3.22中的 ZR 三重态（ZRT). 电子掺杂情形，这个共振峰出现在裸 $Cu3d^{10}$能级的底部，这就是著名的与 NdCeCuO 样品上 PES 实验的"歧离"所在. 辅助玻色子理论要求有限温度，是为了产生费米能级共振. 这是与 Lanczos 对角化、QMC 及投影方法不同的，这些方法中有 CT 隙内出现，甚至在半满情形就有隙内态. 辅助玻色子方法也被用来在超出平均场的条件下包含 $O(1/N^2)$修正研究自旋动力学. 它导致了 RKKY 和铜的超交换相互作用[4.188,4.193,4.194]，在 RPA 的水平上包含了它们：

$$\begin{cases} \chi(\boldsymbol{q},\omega) = \chi_0(\boldsymbol{q},\omega)/(1 + J_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{q})\chi_0(\boldsymbol{q},\omega)), \\ J_{\mathrm{H}}^{\mathrm{dd}}(\boldsymbol{q}) = J_0(\cos q_x + \cos q_y), \end{cases} \tag{4.63}$$

这里 $\chi_0(\boldsymbol{q},\omega)$是裸（RPA）极化率矩阵元，包含了 $d_{x^2-y^2}$及 p_{xy}轨道自由度. $J_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{q})$表示交换相互作用矩阵，是两项之和，一是来自 RKKY 作用，另一是来自超交换作用. 是从 $O(1/N^2)$图形得到的，式中 $J_{\mathrm{H}}^{\mathrm{dd}}(\boldsymbol{q})$指的是 Cu 沟道. J_0是正的参数，因此，(4.63)式中的第二个方程意味着 Cu 在 $\boldsymbol{q}=(\pi,\pi)$附近是反铁磁交换耦合. SB 理论中按电子观点：$U_d\to\infty$意味着 Cu^{1+}价态被抑止，它广泛地被用到所谓的铜氧化物"几乎局域的费米液体理论"中[4.188,4.203]. 与重费米子系统相似，它用重整化的费米液体描述高温超导体，将反常行为归因于隙间共振. 费米液体在相干温度 T_{coh}之下形成，这个温度与由$|\varepsilon_d-\lambda|$设定的近藤温度相比是小的. 这个新的费米液体固定点是以准粒子的强相互作用为特征的，因为，由(4.63)式设定的自旋涨落能和超导转变温度与 T_{coh}有相同数量级. 在这个研究中，中子散射数据已被模拟得十分成功，无论是 La 系的还是 Y 系样品[4.194]，拟合得都不错. 重整化带结构效应和范霍夫奇异性扮演

着重要角色. 可以用来解释两种样品中子散射数据的表观差别，特别是La系样品 $\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)$的非公度峰. 这峰是随温度及掺杂而变的[4.169].

(2) t-J 模型中的辅助粒子

辅助粒子的概念已被用于 t-J 模型中，研究价键序和格点规范场理论[4.195~4.200]. 这些研究中共同的出发点是将 t-J 模型中的加了限制的费米算符 $\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}=C_{i\sigma}^{\dagger}(1-n_{i,-\sigma})$分解成荷电无自旋的玻色子 b_i(所谓空穴子)和中性自旋1/2赝费米子 $f_{i\sigma}^{\dagger}$(所谓自旋子). 这样导致一个相似于(4.58)是的表达式，即 $\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}=b_i f_{i\sigma}^{\dagger}$. 插入这个变换到原始 t-J 哈密顿量中，人们得到[4.201]

$$
\begin{aligned}
H_{t\text{-}J} = & -\sum_{\langle ij\rangle} t_{ij}(b_j^{\dagger} b_i \chi_{ij} + \mathrm{h.c.}) - \frac{J}{2}\sum_{\langle ij\rangle} \chi_{ij}^{\dagger}\chi_{ij} \\
& - \mu\sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma},
\end{aligned}
\tag{4.64}
$$

$$
\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + b_i^{\dagger} b_i = 1,
$$

这里 μ 是化学势. 键算符 χ_{ij}定义为 $\chi_{ij}=\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{j\sigma}$. 第二个方程表示对希尔伯特空间的限制，等价于(4.59)式. 多体哈密顿量(4.64)式适宜于约化到自洽单粒子问题. 已用许多方法作了讨论，例如均相(Uniform)-RVB 或 Fluxless-state，并与多种实验作了比较，不在这里详述. 值得指出的是，在一维相互作用费米子系统中的电荷自旋分离，在二维中仍是一个未解决的问题.

(3) 涨落交换近似

前两段简单介绍了用来处理二维 Hubbard 模型顺磁相中电子关联的两种非常规技术. 这里简述一下用来讨论铜氧化物的一些更近常规的方法[4.202,4.203]. 一种特别有效的图形技术是基于守恒近似的概念. 在这种理论中，全部 n 点格林函数来自自由能泛函 Φ. 这个 Φ 仅仅依赖于完全重整化单粒子格林函数 $G(1,1')$、相互作用U 以及外势 $A(2,2')$. 是粒子变量集合的简化表示，每个数学

表示粒子的空间位置坐标、时间及自旋. Φ 的图形表示是由一组适当选择的闭合略图(Skeleton)图组成，也就是说不包含自能插入. 格林函数 $G(1,1')$ 和全部双粒子(空穴)关联函数 $(1,2;\ 1',2')$ 可从 Φ 的泛函导数得到：

$$\begin{cases} \sum(1,1') = \delta\Phi/\delta G(1,1'), \\ L(1,2;\ 1',2') = \delta G(1,1')/\delta A(2,2')|_{A=0}, \end{cases} \tag{4.65}$$

这里 $\sum(1,1')$ 是单粒子自能. 对于平移不变的情形

$$G_\sigma(\boldsymbol{k},\omega) = [G_0^{-1}(\boldsymbol{k},\omega) - \sum(\boldsymbol{k},\omega)]^{-1}. \tag{4.66}$$

这种方法的优点是相关的华德(Ward)等式，即连续性方程被自动满足. 因而，几个守恒率：量子数守恒律、动量守恒率和能量守恒率均满足.

图4.36示出的是一个特殊情形，它曾被二维单带 Hubbard 模型[4.205—4.210]进行过反复的研究. 图形由全部粒子-粒子和粒子-空穴三泡求和组成. 因此，既包括了 T-矩阵梯形图，又包括了 RPA 图. 这个泛函兼顾了低能极限和高能极限. Φ 的这个形式常称为涨落交换近似(FLEXC[4.207,4.206]). 使用 FLEXC 泛函到(4.65)式并自洽求解，需要相当大量的计算工作. 动量求和在128×128位的格子上施行. 传播子及关联函数是在包括 $O(10^3)$ 个松原)点的虚频率轴上作估算的. 对于实频率轴，引入了著名的解析连续性问题[4.178]，被处理的最低温度为0.01t 量级，t 是正方点阵跳迁矩阵元. 但是，FLEXC 对二维 Hubbard 模型近1/4填充情形中单粒子性质的研究，没有给出偏离费米液

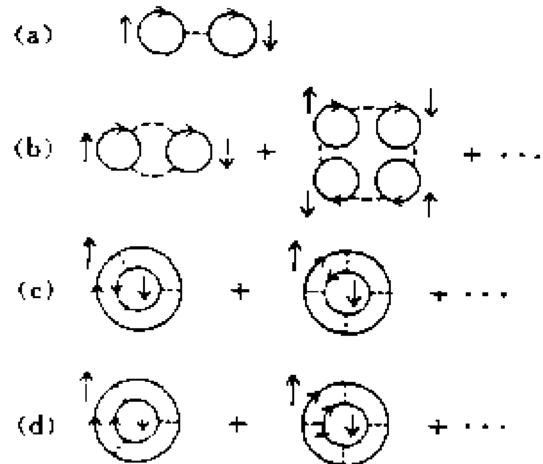


图4.36 用于单带 Hubbard 模型中的涨落交换近似的生成函数 Φ. (a) Hartree-Fock 贡献，(b)纵向自旋和密度涨落，(c)横向自旋涨落，(d)粒子-粒子涨落[4.204]

体理论的证据. 它和二维费米液体理论失效的猜想是矛盾的. 这里的结果是基于 FLEXC 泛函子集合而作出的. 特别是, 热力学势 $\Omega(T,\mu)$的前几阶低温依赖被发现是T^2关系. 而且动量分布函数 n_k 显示了清晰的费米面不连续性. 示于图4.37[4.208]中的 n_k是使用了 Hubbard 模型(2.6)式, 参数 $t'=0$, $U/t=8$, $n=0.53$计算得到的, k 沿(1,0)方向. 明显地可以看出准粒子权重$Z_k\approx0.25$, 它已重整化. 另外, FLEXC 自能与 MFL 理论的不相同.

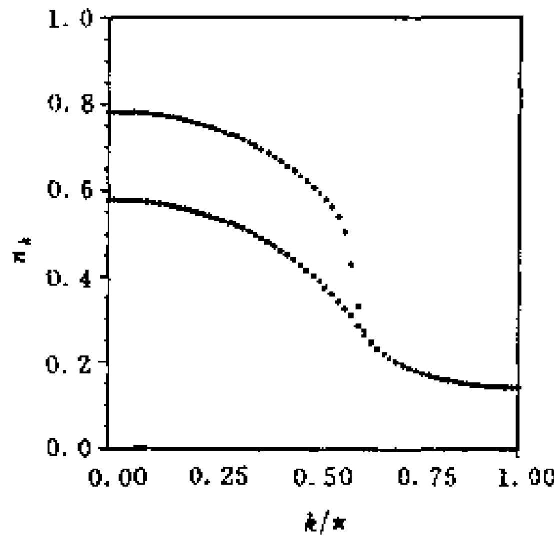


图4.37 单带 Hubbard 模型 FLEXC 近似, 在1/4填充时得到的动量分布函数 n_k(实圈). k 沿(1,0)方向取点. $T=0.015t$. 空圈表示谱函数的非相干部分

在 FLEXC 近似中, 粒子-粒子和粒子-空穴关联函数的本征值给出 Hubbard 模型的一个相图. 相图中, 当 $x=1-n\leqslant0.05$, $T\leqslant0.5t$ 时, 有强的反铁磁关联存在. 当$0.05\leqslant x\leqslant0.2$, $T/t\leqslant0.015$时, 预言存在单重态超导电性, 具有 $d_{x^2-y^2}$对称性.

从 FLEXC 得到的粒子-粒子和粒子-空穴顶角 Γ, 没有交换对称性, 即违反不相容原理. 例如: 粒子-空穴沟道不满足如下关系:

$$\Gamma_{ph}(1,2,3,4)=-\Gamma_{ph}(3,2,1,4). \qquad (4.67)$$

式中1(2)和3(4)表示入射(出射)费米子顶角腿. 这个问题仍未解决, 仍在研究中.

(4) 赝隙和起始反铁磁性

正方点阵 Hubbard 模型中莫特绝缘体可以用 SDW 态平均场处理来进行模拟. 上下 Hubbard 带来自单粒子态自洽交换势散射的贡献. 在 SDW 态中,自由单粒子谱 $A(\boldsymbol{k},\omega)=\delta(\omega-\varepsilon_k)$变换成一个有能隙的谱. 形式为

$$A_{\mathrm{SDW}}(\boldsymbol{k},\omega) \propto [(v_k^{\dagger})^2\delta(\omega - E_k) + ((v_k^{\dagger})^2)\delta(\omega + E_k)]/2, \tag{4.68}$$

式中 ε_k是自由紧束缚能, E_k和 $v_k^{\dagger}$由(4.32)和(4.33)式给出. 在 Hubbard 模型的金属区(但仍接近绝缘-金属转变),人们似乎预期单粒子格林函数可以在无相互作用谱和 SDW 谱之间作内差. 它导致赝隙的概念,它可用形如下式的自能来研究:

$$\sum(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\varepsilon_n) = \lambda^2 T \sum_{q\,\omega_n}[\chi(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n)G_0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\mathrm{i}\varepsilon_n-\mathrm{i}\omega_n)], \tag{4.69}$$

这里 $\chi(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n)$是自旋涨落传播子,$\omega_n=2n\pi T$,$\varepsilon_n=(2n+1)\pi T$ 均是松原频率. $\chi(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n)$可近似地表示成在反铁磁蜂巢状(Nesting)矢量$\boldsymbol{Q}=(\pm\pi,\pm\pi)$附近有一个大的谱权重. 详细的形式依赖于接下来的讨论,如近反铁磁费米液体理论中

$$\chi(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n) = \chi_Q/(|\omega_n|/\omega_{\mathrm{SF}} + [1 + \xi^2(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q})^2]), \tag{4.70}$$

ω_{SF}是自旋涨落频率,ξ_s 是自旋关联长度. 接近绝缘-金属转变处,ω_{SF}是小的(相对于费米能),ξ_s 是大的(相对于点阵常数).

又如图4.38[4.211]给出的是修正了的自旋极化率的结果,自旋极化率是

$$\widetilde{\chi}(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{Q}\frac{3g(\omega_n,\omega_0)\xi}{2[1+\xi_s^2(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q})^2]}, \tag{4.71}$$

式中 $g(\omega_n,\omega_0)$是爱因斯坦(Einstein)振子的线性分布,在 ω_0处截断. 在这个工作中预言了影子能带(Shadow band)的存在[4.211]. 上面的讨论都是基于半经验的 $\chi(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n)$. 然而,相似的结果也可用通过插入 RPA 自旋涨落传播子到(4.69)中而得到[4.213]. 自洽的研

究需要或是替代(4.69)式中的 G_0 为重整化的 G[4.214]，或是使用重整化的 RPA 自旋极化率. 包含顶角修正趋向于减小于赝隙. 相似的趋向也在 Hubbard 模型 FLEXC 求和中观察到. 仅当 U/t 或 ξ_s/a 很大时，才在单粒子谱和态密度中显现有出有赝能隙. 很明显，进一步的研究是令人感兴趣的.

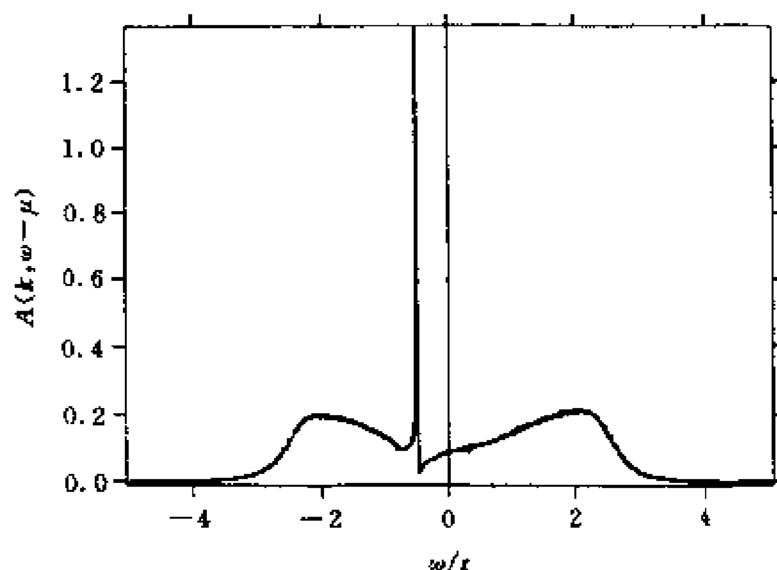


图4.38 赝隙单粒子谱函数 $A(k,\omega)=-\mathrm{Im}[\omega-\varepsilon_k-\sum(k,\omega)]^{-1}/\pi$，$(\omega=\omega+i0^+)$，$\xi_s=3.3a$，$a$ 是晶格常数，$\omega_0=0.3t$，$\lambda^2=1.96t^2$，$k=(\pi/2,\pi/2)$，化学势 $\mu=-0.5t$

4.4.5 电磁响应

光学响应函数是一些高度非平凡的量，在二维关联电子系统中十分依赖于数值技术[3.123,3.124,3.131,4.133~3.135,4.156]来对它们的理论处理. 然而，有许多问题仍未解决. 涉及到光电导，喇曼散射(来自自旋涨落贡献)等. 不在这里详细介绍.

4.5 有待进一步研究的几个重要问题

在前几节中我们已对高温超导材料中的磁有序及自旋涨落的

丰富行为有了一个概括的了解. 这里补充一些关于随温度变化的最新结果. 包括标度律及自旋隙的研究.

4.5.1 标度律

(1) 关联长度的标度行为

磁布拉格(Bragg)峰的动量宽度是自旋-自旋关联长度的直接度量. 动力学自旋结构因子的能量积分的测量给出瞬态自旋-自旋关联函数

$$S^{\alpha\alpha}(\boldsymbol{q}) = \int \mathrm{d}\omega S^{\alpha\alpha}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\sum_{\boldsymbol{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{R}}\langle S_0^\alpha S_{\boldsymbol{R}}^\alpha\rangle. \qquad (4.72)$$

由于实验上限制了积分谱的能量有限截断, 或许更可靠的数据分析应基于能量分辨谱. 具体地说, 对于金属样品的数据的拟合, 可以假定弥散的(diffusive)自旋动力学和利用二维洛伦兹线型[4.43], 围绕每一个磁布拉格峰的动量 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{AF}}$, 有

$$\chi(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{\Gamma_0\chi_0}{\mathrm{i}\omega + \Gamma_0[\xi^{-2} + (\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}_{\mathrm{AF}})^2]}, \qquad (4.73)$$

是一种最简单的有理函数, 在峰位有等价的极大, 峰位可以是公度的(π,π)峰也可以是非公度的分裂峰, 从此式可以获得关联长度 $\xi_s(T)$(在某些情形高斯线型可以给出更好的拟合[4.73]).

根据经验, 在所谓的自旋玻璃态的区域, 即介于反铁磁及超导区的中间区域, 瞬态关联可以很好地用下式的简单关系表示[4.74,4.75]:

$$\xi_s^{-1}(\chi,T) = \xi_s^{-1}(\chi,0) + \xi_s^{-1}(0,T). \qquad (4.74)$$

对于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $x \leqslant 0.05$的数据与上式拟合得很好, 这区域是公度的, 式中第二项是未掺杂样品(La_2CuO_4)的关联长度的温度依赖. 对掺杂量 x 的依赖, 粗略地如 $a/\sqrt{x}$, 对应着 CuO_2 平面中掺入空穴的平均距离. 上式对于 $x>5\%$的金属区域就不再成立. 如前面已指出的, 在能量$\hbar\omega\approx 1$ meV 下建立的自旋关联长度变得明显地大于掺入空穴的平均距离 $a/\sqrt{x}$, $a=0.38$ nm, 是 CuO_2 平

面中最近邻的Cu^{2+}间的距离. 这个结论是从一个非公度磁峰数据的洛伦兹拟合而得出的结果. 这个大于$a/\sqrt{x}$行为的关联长度已有人解释为是反映掺入杂质被CuO_2平面中的荷电载流子极好地屏蔽了[4.51],但是关联长度为何随空穴浓度而增加仍是不清楚的问题. 在文献中引用ξ_s时,仍有分歧,见表4.3. 表中ξ_s的频率依赖

表4.3 从低能段磁布拉格峰宽度(公度或非公度)获得的关联长度ξ_s

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	x	ξ_s/nm
	0.04	4.2[4.45]
	0.075	(1.8±0.1)[4.44]
	0.14	2.5[4.43]
	0.15	1.2[4.76]
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$	x	ξ_s/nm
	0.50	(0.9±0.2)[4.77]
	0.51	0.85[4.61,4.78]
	0.60	0.76[4.79]
	0.69	0.55[4.61]
	0.92	0.33[4.80]

可以引来复杂性. 有的结果是能量分辨数据分析的结果,比如图4.15中的虚线所示的结果,是$\hbar\omega\approx1$ meV下,并用$\mathrm{Im}\chi(\boldsymbol{q},\omega)$中的峰宽的倒数来对应$\xi_s$而得到的,而另一些是由等时自旋-自旋关联长度给出的,可用$\xi_s\approx a/\sqrt{x}$拟合. 它们之间的共同点是ξ_s在中等掺杂浓度样品中是几个点阵常数的量级. 从固定能量扫描的磁化率峰$\boldsymbol{q}$宽度的测量,ξ_s已被证实,在20 K到室温的温度区间上是基本上不随温度而变的.

(2) ω/T标度律

在低掺杂样品中动力学磁化率的频率及温度依赖的研究中获得的一个十分明显的结果是,如果用弛豫动力学(4.73)式分析数据,式中的频率以$\Gamma=\Gamma_0/\xi_s^2$为尺度,那么在室温以下,可以发现Γ_0随温度线性增加[4.80],这意味着在反铁磁布里渊区中心附近的动量积分得到的局域磁化率是一个ω/T的均匀(homogeneous)

齐次函数

$$I(\omega,T)=\int_{(\pi,\pi)}\mathrm{d}^2\boldsymbol{q}\ \mathrm{Im}\chi(\boldsymbol{q},\omega)=f(\omega/T). \qquad (4.75)$$

此标度行为也已在 $La_{1.96}Sr_{0.04}CuO_4$[4.18]和 $La_{1.95}Sr_{0.05}CuO_4$[4.74]这些近金属的样品中证实，能量范围是4.5 meV$<\hbar\omega<$12 meV，温度在10～500 K 区域.

局域磁化率数据被有人用简单试探形式的拟合所证实[4.79]

$$I(\omega,T)=I(\omega,0)\cdot\frac{2}{\pi}\arctan\left[a_1\frac{\omega}{T}+a_3\frac{\omega^3}{T^3}+\cdots\right],$$

$$a_1=0.43,\quad a_3=10.5, \qquad (4.76)$$

这个行为简单得令人吃惊，见图4.39. 注意上式中的系数 a_3，当 $\hbar\omega\ll k_BT$时，并不能简单地取括号中的第一项(如 Varma 所预言的). 同样重要的是，应知其局限：此标度行为只在 $I(\omega,0)$近似为常数的区域中运用，区域为10 meV$<\hbar\omega<$40 meV，$T>$100 K[4.77]. 在更高的能量区域，磁信号陡峭地下落[4.6],[4.80]，同时低于100 K，这个一般的行为在低能段已不出现. 在这个区域，恰是自旋激发谱中出现自旋隙的区域，干扰了这个一般行为. ω/T 标度显然是低掺杂 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$样品中自旋动力学的令人感兴趣的特征，但似乎并未发现它可适用于超导的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$样品.

最近 Aeppli 组[4.4]在 $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$的超导单晶样品上(它的 $T_c=35$ K)，在35～350 K 的近超导转变及正常态温区，用中子散射测量(π,π)点附近的非公度响应峰，其峰的响应幅值按$1/T^2$而减小，响应峰宽的倒数 $\kappa(=1/\xi_s)$正比于$\sqrt{((k_BT)^2+\Delta E^2)}$，$\Delta E$表示能量转移. 当 $T>$100 K 时，发现观测到的峰所“负载”着的谱权与 NMR 弛豫率给出的谱权重不一致. 随着升温(35→80 K)，在低能段磁峰展宽. 强度减小，强度的减小在低能段比高能段更显著. 进一步升温(→297 K)，测到的是很小的 $\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)$，实际上已经观察不到非公度峰. 并且是几乎全部的被探查的能量区域全是

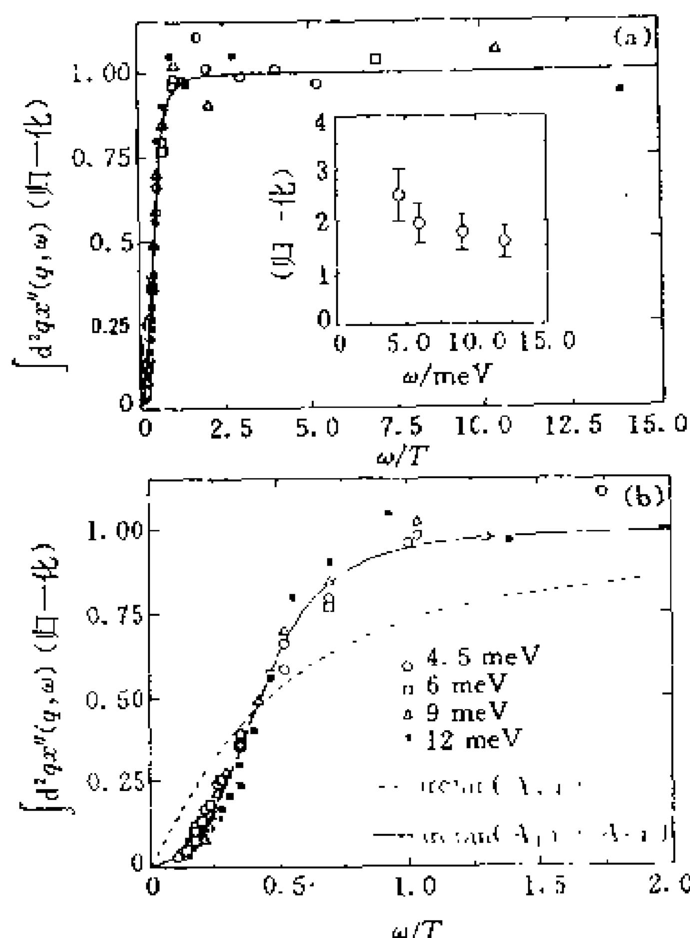


图4.39 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$的标度行为，横轴为标度变量 ω/T，纵轴为归一自旋极化率. (a)中插图为归一常数随 ω 的变化，(b)图是(a)图的左端部分放大图[4.74]

这样的. $\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)$这种随温度增加猛烈地减小，从随能量的变化上看，从低能到中等能量是平滑的变化，使得经过背景修正(扣除背景)的上述行为很难看成是声子的"污染"造成的.

在特定能量及温度，可从非公度峰获得峰位值、宽度和强度的确定的信息，从而可以把数据参数化，利用很一般的形式[4.82,4.83]：

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=(n(\omega)+1)\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)$$

$$=\frac{(n(\omega)+1)\mathrm{Im}\,\chi_p(\omega,T)}{\left[\left[\frac{1}{\xi_s(\omega,T)}\right]^2+\boldsymbol{R}(\boldsymbol{q})\right]^2}\cdot\left[\frac{1}{\xi_s(\omega,T)}\right]^4,\quad(4.77)$$

式中 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{q})$是一个函数，它具备倒格子的完全对称性. $\mathrm{Im}\ \chi_p(\omega,T)$ 是已作了修正(声子影响)的峰强度. 为了拟合，将 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{q})$在$(\pi,\pi)$附近展开，并至 $\boldsymbol{q}$ 的最低级(注意取 $\boldsymbol{q}$ 是相对于(π,π)点的)，

$$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{q}) = \frac{[(q_x - q_y)^2 - (\pi\delta)^2]^2 + [(q_x + q_y)^2 - (\pi\delta)^2]^2}{2(2a_0\pi\delta)^2}, \tag{4.78}$$

$a_0=0.38\,\mathrm{nm}$，取 $\delta=0.245$，数据的拟合是很好的.

图4.40[4.4]给出的是关于$1/\xi_s(=\kappa)$的结果，可以看出 $\kappa(\omega,T)$ 是既随 ω 增加也随 T 增加. 注意当 $k_BT\approx\hbar\omega$ 时有相似的增加. 内

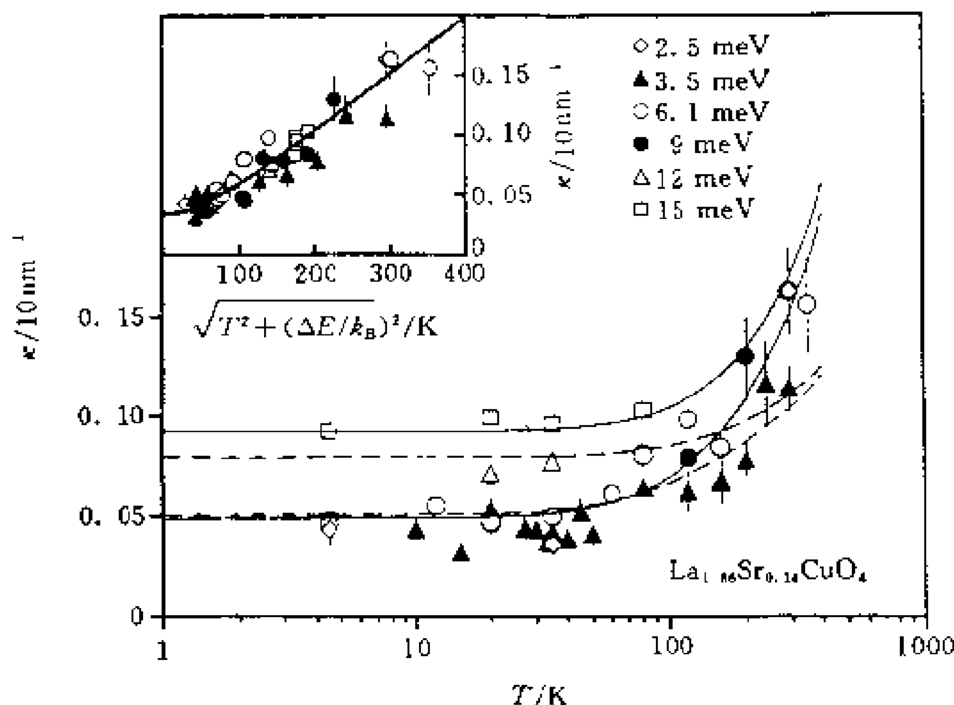


图4.40 $La_{1.85}Sr_{0.14}CuO_4$自旋关联长度倒数的温度依赖. 取自不同的固定转移能量$\hbar\omega$. 实线和虚线分别对应 $Z=1$和 $Z=2$量子临界点

插图是将 $\kappa(\omega,T)$作为$\sqrt{T^2+(\hbar\omega/k_B)^2}$的变量绘出的. 使上述的"相似"性更加明显. 不同 ω 的 $\kappa(\omega,T)$值近似落在一条直线上. 斜率的倒数为$200\,\mathrm{nm\cdot K}\approx(1/3)J_{a_0}/k_B$. J 取为纯 La_2CuO_4的交换作

用常数.这条线可以写为

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{1}{a_0^2}[(k_B T/E_T)^2 + (\hbar\omega/E_\omega)^2]^{1/Z}, \qquad (4.791)$$

若取 $Z=1$, $\kappa_0=0.34\ \mathrm{nm}^{-1}$, $E_T=E_\omega=47\ \mathrm{meV}\approx J/3$,就可以很好的拟合数据.为了解释上式,物理上要求规定一个量度,用它测量在 T,κ_0,ω 三维空间中对 $T=0,\kappa_0=0,\omega=0$的量子临界点的"距离".这里 κ_0视为依赖样品掺杂水平的参数.虽然,上述分析对掺杂系统的适用性并不清楚,但选取它是因为它是 $\kappa(\omega,T)$在量子临界点附近的一种可能的最简单的描述[4.84].这里 T 和 ω 的幂,假设是相同的,因为理论已论证应是与二维中相同[4.58].由于已有一些流行的模型处理(如在高温超导 NMR 的处理中)[4.86,4.87]那里取 $Z=2$而不是 $Z=1$,这里也用 $Z=2$来拟合数据(见图4.40中的虚线,图中实线对应 $Z=1$).两条虚线分别对应选取$\hbar\omega=6.1$和15 meV,给出的拟合是不够理想的.实线拟合得好,表示对于$La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$这种"最佳掺杂"情形,$Z=1$比 $Z=2$更适合.

我们再返回关于峰的幅值Im $\chi(\omega,T)$.图4.41[4.43]给出这个量(下图)和布里渊区的平均响应函数$\langle\mathrm{Im}\chi\rangle=\int\mathrm{Im}\chi(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{d}\boldsymbol{q}\Big/\int\mathrm{d}\boldsymbol{q}$对 ω 及 T 的依赖,这里似乎看不出在 $T=35$ K 有自旋隙(或赝隙)存在的证据.而且,仅在 $T=35$ K 且仅对峰值(不是积分值)才在35 meV 以下有可识别的能量尺度.这个能量转移的尺度是$\hbar\omega=7$ meV,超过这个值峰的谱变平坦,其他情形中,Im $\chi_p(\omega,T)$的全部数据是正比于 ω.这意味着对于每个温度$T\geqslant 85$ K,全部测量可以用单一的幅参数,即 Im $\chi(\omega,T)/\omega$ 来表征.注意,它对于每一个温度有一个确定的值,不同的温度此值不同,温度低,此值高(这种对应的关系有待定量分析).即使在35~85 K 的温度区域,当$\hbar\omega<5$ meV,上述关系也是对的.

图4.42(a)中给出 Im $\chi_p(\omega,T)/\omega$ 以及$\langle\mathrm{Im}\chi_p\rangle/\omega$ 对温度的变

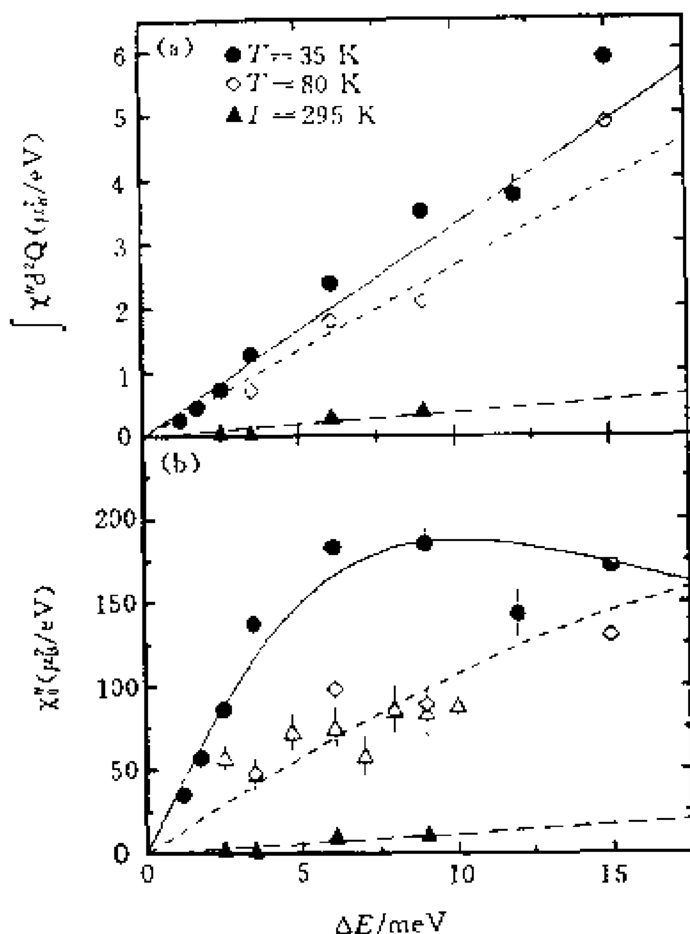


图4.41　不同温度下 $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ 磁响应随能量的变化.
(a) BZ 区平均响应；(b) 响应峰值[4.4]

化，最明显的结果是一个 $T^{-\alpha}$ 律，$\alpha \approx 1.94 \pm 0.06 \approx 2$，可以很好地描述随温度的增加这两个量的下降. 如果人们坚持量子临界描述，略去公式(4.79)中的 κ_0，并重写方程(4.77)和(4.79)为一种明显的体现 ω/T 标度的形式[4.81,4.88]

$$\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{a_1}{T^{(Z-\eta)/Z}}\Phi\left[\frac{\sqrt{R(\boldsymbol{q})}}{T^{1/Z}},\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right], \tag{4.80}$$

这里 $\alpha \approx 2$ 意味着 $\eta = 2 - Z$. 因为在对 κ 的分析中，已指出 $Z = 1$ 更合适，这样 η 为1，这一对临界指数在二维反铁磁中有人预言

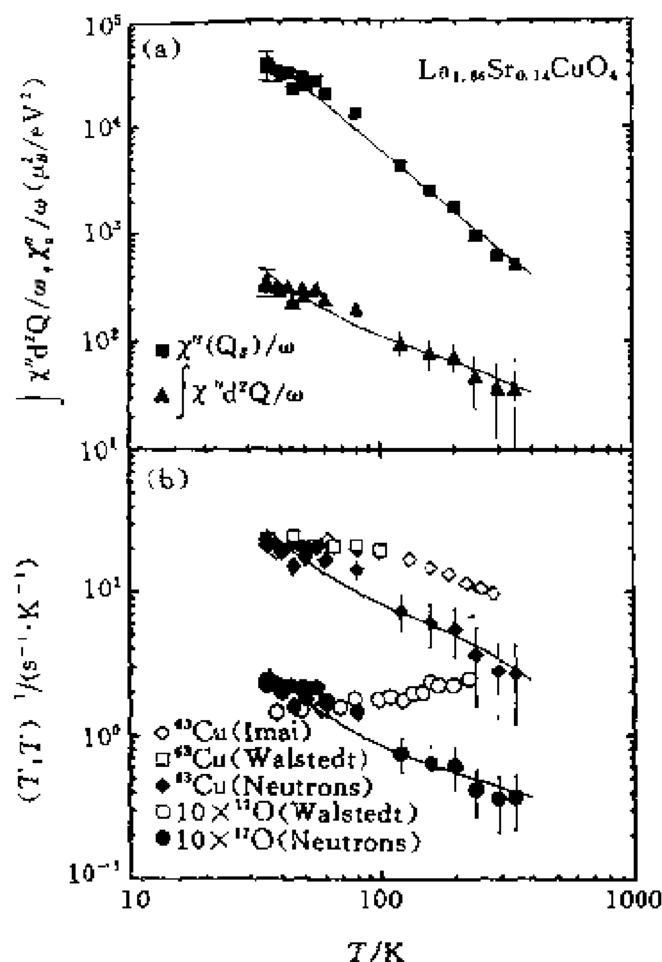


图4.42 (a)拟合中子散射的布里渊(Brillouin)区平均和峰值响应,(b)从中子散射导出的核磁共振弛豫率(实心)和实际测量的核磁共振结果(空心).图中实线是用方程(4.77)~(4.79)式拟合的结果,并且$\chi''_p(\omega,T)/\omega\approx T^{-1.94}$,
$E_T=E_\omega=47$ meV,$Z=1$,$\kappa_0=0.34\text{nm}^{-1}$[4.4]

过[4.89],但是并未在二维反铁磁中预期过[4.90].一般情形人们相信应是$Z=1$和$\eta\approx0$[4.91,4.92,4.85].当$T<T_c(=35\text{ K})$的情形,对La系超导样品($La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$)在低能段有能隙($\hbar\omega<3\sim4.5$ meV),上述随温度下降,幅参数上升的趋势会发生逆转.不仅幅值,而且积分值均猛烈地减少甚至到零,见图4.43,图4.44.这个问题将在下面讨论.

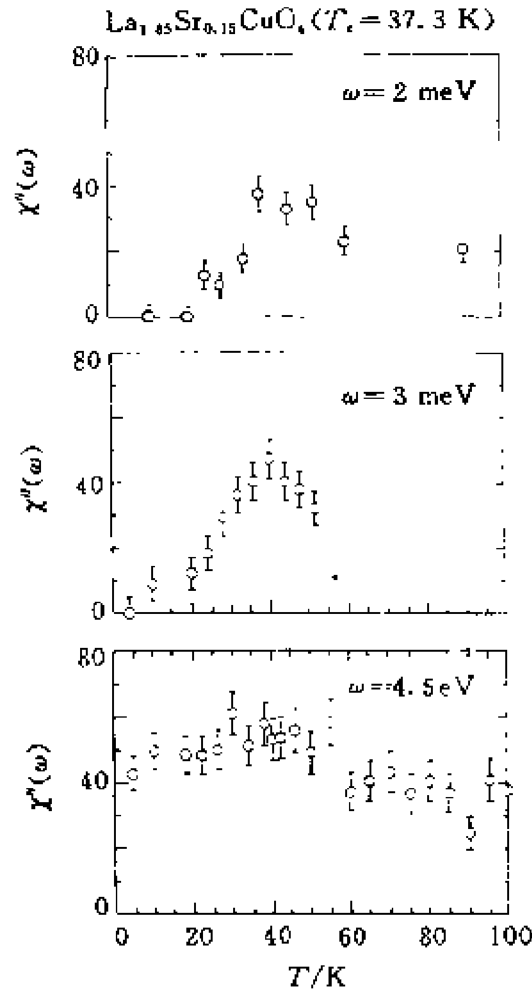


图4.43 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$(T_c=37.3 K)非公度峰处磁响应的温度依赖，能量分别在2,3,4.5 meV[4.37]

相似的标度行为也在超导 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 欠掺杂样品中($T_c\approx$ 50 K)观察到[4.77,4.78]. 然而磁化率的温度依赖收敛到一个普适的 ω/T 函数仅在高温段($T>$100 K)发生(在 $T<$100 K,由于出现了自旋隙,破坏了这个普适的标度行为),整体数据拟合给出

$$\mathrm{Im}\,\chi(\omega,T)=A\left(\tanh\frac{\omega-\omega_g}{2k_BT}+\tanh\frac{\omega+\omega_g}{2k_BT}\right),\quad(4.81)$$

式中 ω_g 表示自旋隙干扰的参数(约为10 meV),因为自旋隙的干扰大约出现在50～100 K,与能量有关. 用 T/ω 为变数绘图,见

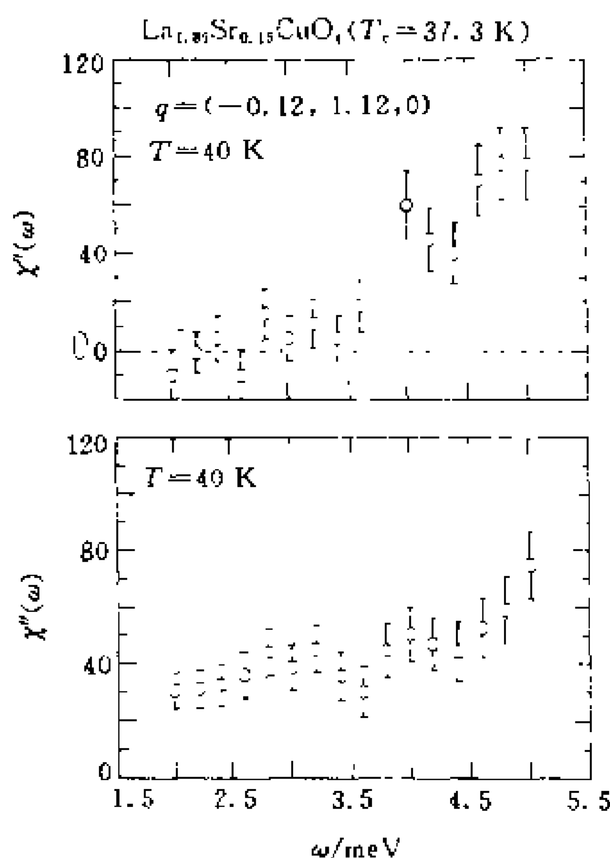


图4.44 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4(T_c=37.3\ K)$ 非公度峰处磁响应的能量依赖，温度分别在 $T=4$，40 K [4.37]

图4.45，可以看出标度律开始起作用的温度随能量转移的减少而增加.

这种自旋隙的影响并不直接的与超导态的建立(onset)相关联.除了函数上的差异外，与 La 系普适标度不同之处，还在于这里的参数 A 与能量无关.

与自旋动力学的能量尺度相关的这个温度的出现是很值得注意的，因为它还联系着其他正常态的性质.NMR 弛豫率($1/T_1$)和电子散射率($1/\tau$)的随温度的线性变化，有人已经视为金属氧化物中反常性质的典型标志.例如光电导中的德鲁得部分以及直流电阻率已经有人(Varma[4.88,4.93])按这种方式作了理论解释，提供了一种可能说明正常态反常性质的基础.

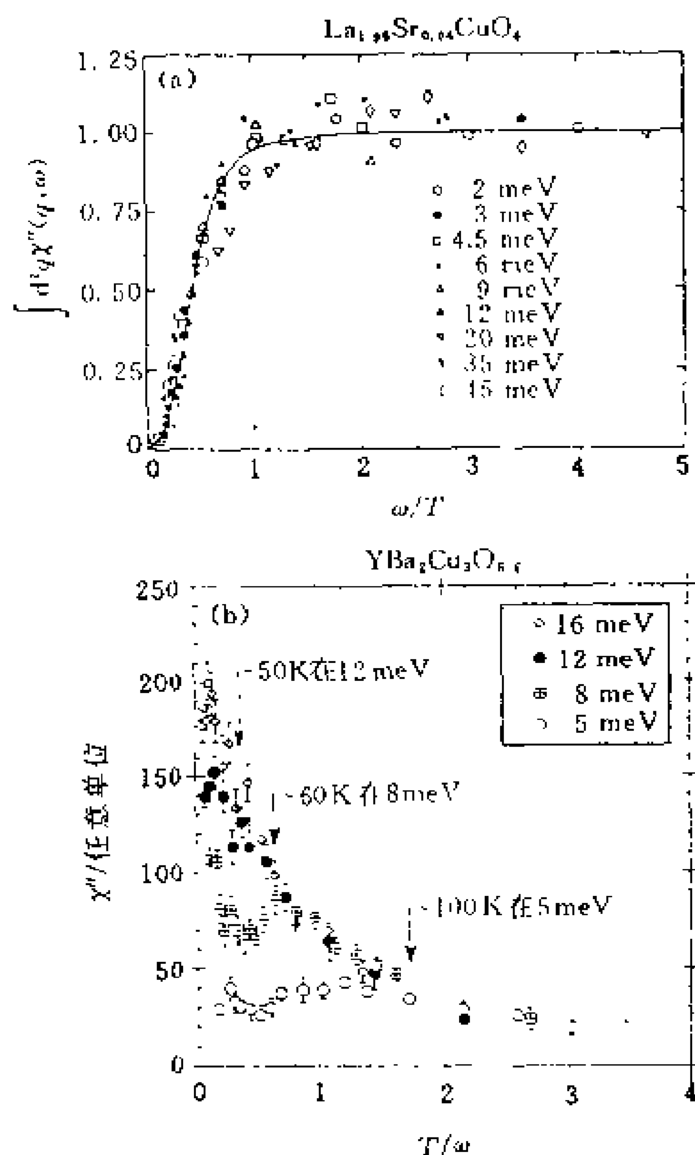


图4.45 $YBa_2Cu_3O_{6.6}$动量积分动力学极化率的温度依赖.分别取在不同的固定转移能量.箭头指示普适行为出现的温度[4.1]

4.5.2 赝隙

当进入超导态后,人们已经注意到反铁磁自旋涨落仍然存在着,严格地说,在低能转移中子散射时并不如此,此时磁散射被大

大地抑止，在 T_c 点有一个明显的转折[4.71]. 在 $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ 样品上一直未见赝隙的出现(1995年以前).

在 $YBa_2Cu_3O_{6.69}$ 样品上，在很低于 T_c 的温度，低能中子散射强度"漂移"向较高的能量，从而打开一个自旋激发隙 $E_g\approx 16$ meV，相当于 $3.2k_BT_c$，小于 BCS 弱耦合的超导能隙值. 这个表观的隙值能量似乎随氧含量的增加而增加，但总是小于 BCS 弱耦合的值. 最近 Birgeneau 等人 (1995年)[4.37]进一步给出更精确的实验，指明能量低于3 meV，有隙存在，样品是 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ($T_c=37.3$ K). 他们认为他们使用的样品是比以往的样品更均匀的单晶高质量样品. 这个样品上可以观测到，$\delta\approx 0.25$的非公度峰. 跟踪这个峰，改变能量及温度，发现当能量低到 $\hbar\omega\leqslant 3.5$ meV 时，$\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)$随温度的变化显示出在 T_c 处有一个极大值. 再降温，这个磁响应指向零，出现了隙(见图4.43，4.44). 他们认为已经解决了这个"谜"：为什么在 Y 系超导样品的超导态中有自旋隙而在 La 系超导样品中不存在自旋隙. 这个谜曾导致理论上相当分散的解释. 根据他们的发现，有隙存在是普遍的. La 系样品的这个隙值，他们估算是在3～4.5 meV 之间，与 BCS $2\Delta=3.54T_c=11.4$ meV 相差甚远. 他们还注意到图4.43中 $\hbar\omega=2$ meV 的响应与 NMR ^{63}Cu的$(1/T_1T)$行为很相似. 虽然 NMR 中的共振频率 ω_0 比这里的能量小很多，但是可以认为 NMR 测量的是 $\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)/\omega$，当 $\omega\to 0$的行为.

这里请特别注意，在其他的实验中如光电导中似乎要求一个很大的"自旋隙"[4.68,4.69]，此外，在欠掺杂 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 样品中尽管 T_c 随 x 只有相对的比较小的改变，这个自旋隙却有很大的改变[4.72]. 在目前的分辨率条件下，这个隙的边界不是陡峭的，$\mathrm{Im}\,\chi(\boldsymbol{q},\omega)$是渐变的，即倾斜地趋向于0. 它的含意即可以是与 s 波配对不同的配对态的行为，也可以是局域磁性杂质引起的.

还有报导在 Y 系欠掺杂样品中，"自旋隙"一直到 T_c 以上仍存在，因为它对自旋激发谱的影响一直高到$2T_c$ 的温度(通常称为

T^*),似乎更像是正常态中发展出来的赝隙.如上所述,La 系的欠掺杂样品未见类似的报导,仅有超导的高质量单晶样品有了最新报导.实验工作有待进一步深入,特别是与 T^* 的相关性质相联系的研究也有待深入.

4.5.3 其他

中子散射实验尚须在 Bi,Tl 等系统上进行,以便进一步确证或发现普适性现象.这主要依赖于高质量大单晶样品的制备.即使是在 La,Y 系统中,不同实验手段测量结果之间的相互印证也是重要的.比如,最近 Aeppli 组发现中子散射数据与 NMR 结果的系统偏高.NMR 探测的是局域磁响应函数.Aeppli 组从中子散射中观测 $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$的非公度峰并计算对 NMR 局域响应的贡献.此前已有计算[4.9].他们得到的是,在实验误差之内,Cu 和 O 的计算及观测的弛豫率在低温段都符合.然而图4.42(b)显示,随着温度上升计算给出的数据与观测值的偏离逐渐增大.在250 K,这个偏离与 $\boldsymbol{q}$ 无关(至少是弱依赖)的 Im $\chi(\boldsymbol{q},\omega)/\omega$,对 Cu 和 O 都是数量级为$250\mu_B^2/\mathrm{eV}^2$.这里的测量是非极化的测量,并限制在近$(\pi,\pi)$的区域,对平坦散射是不敏感的,平坦散射是针对实验的窗口的尺寸而言的.当然也可能,当升温时,Im $\chi(\boldsymbol{q},\omega)$得到了某种偏离$(\pi,\pi)$的明显的"结构".另外(虽可能性不大),从中子($\approx$ 3.5 meV$\equiv$40 K)外推到 NMR 频率,在高温下,由于出现了某种热诱导的低 ω 项而变得不可靠,等等.总之中子散射与 NMR,甚至其他探测手段之间的精确印证,是一个应受到重视的问题.

综上所述,标度律、自旋律、公度非公度及其物理本因仍有待认真探察.

参 考 文 献

4.1 A. P. Kampf, Physics Reports, 249(1994)219-351

4.2 G. Shirane, Physica, B197(1994)158-174

4.3 B. J. Birgeneau, [1.1]I(1989)151-211

4.4 G. Aeppli, Preprint, (1995)

4.5 D. Vaknin, Phys. Rev. Lett., 58(1987)2802

4.6 T. Thio, Phys. Rev., B38(1988)905

4.7 I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids, 4(1958)241

4.8 T. Moriya, Phys. Rev., 120(1960)91

4.9 S. M. Hayden, in "Phase Separation in Cuprate superconductors" (1993, World Scientific) p. 42

4.10 S. M. Hayden, Phys. Rev., B42(1990)10220

4.11 P. W. Anderson, Phys. Rev., 86(1952)694

4.12 R. Kubo, Phys. Rev., 87(1952)568

4.13 P. C. Hohenberg, Phys. Rev., 158(1967)383

4.14 N. D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett., 22(1966)1133

4.15 P. W. Anderson, Mater. Res. Bull., 8(1973)153

4.16 L. J. de Jongh, Adv. Phys., 23(1974)1

4.17 J. Skalyo Jr., Phys. Rev. Lett., 23(1969)1394

4.18 R. J. Birgeneau, Phys. Rev., B3(1971)1736

4.19 R. J. Birgeneau, Phys. Rev., B16(1977)280

4.20 E. J. Nevel, Phys. Lett., 114A(1986)331

4.21 I. Affleck, Commun. Math. Phys., 115(1988)477

4.22 I. Affleck, Phys. Rev., B38(1988)745

4.23 D. Vaknin, Phys. Rev. Lett., 58(1987)2802

4.24 Y. Endoh, Phys. Rev., B37(1988)7443

4.25 S. Chakravarty, Phys. Rev. Lett., 60(1988)1057

4.26 S. Chakravarty, Phys. Rev., B39(1989)2344

4.27 S. Tyc, Phys. Rev. Lett., 62(1989)835

4.28 P. Hasenfratz, Phys. Lett., B268(1991)231

4.29 K. Yamada, Phys. Rev., B40(1989)4557

4.30 B. Keimer, Phys. Rev., B46(1992)14034

4.31 R. J. Birgeneau, Phys. Rev., B41(1990)2514

4.32 M. Greven, Phys. Rev. Lett., 72(1994)1096

4.33 M. Greven, Physica, B199-200(1994)642

4.34 M. S. Makivic, Phys. Rev., B43(1991)3562

4.35 A. Sokol, Phys. Rev. Lett., 72(1994)1549

4.36 M. Greven, Z. Phys., B96(1995)465

4.37 R. J. Birgeneau, PrePrint(1995)

4.38 T. Imai, Phys. Rev. Lett., 71(1993)1254

4.39 Y. Okabe, J. Phys. Soc. Jpn., 57(1988)4351

4.40 R. Yoshizaki, Physica, C166(1990)417

4.41 M. Oda, Physica, C183(1991)234

4.42 J. Rossat Mignod, Physica, C185-189(1991)86

4.43 T. E. Mason, Phys. Rev. Lett., 68(1992)1414

4.44 S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett., 67(1991)1791

4.45 B. Keimer, Phys. Rev., B45(1992)7430

4.46 H. Fukuyama, Phyisca, C185-189(1991)XXV-XXXIV

4.47 S. A. Trugman, Phys. Rev., B37(1988)1597

4.48 V. J. Emery, Phys. Rev. Lett., 64(1990)475

4.49 S. A. Kivelson, Phys. Rev., B42(1990)6523

4.50 K. A. Muller, G. Benedek, eds. "Phase Separation in Cuprate Superconductors" (World Scientific 1993)

4.51 G. Aeppli, Preprint, "Lecture Notes for E. Fermi Summer School. Varenna, 1992 (unpublished)"

4.52 Y. Zha, Phys. Rev., B47(1993)9055

4.53 H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 60(1991)3072

4.54 J. H. Cho, Phys. Rev., B46(1992)1932

4.55 I. Watemabe, J. Phys. Soc. Jpn., 59(1990)1932

4.56 D. R. Harshman, Phys. Rev., B38(1988)852

4.57 B. J. Sternleib, Phys. Rev., B41(1990)8866

4.58 M. E. Filoieowski, Physical, 167C(1990)35

4.59 F. C. Chou, Phys. Rev. Lett, 71(1993)2323

4.60 S. Shamoto, Phys. Rev., B48(1993)13817

4.61 J. Rossat-Mignod, Physica, B169(1991)58

4.62 G. Shirane, Phys. Rev., B41(1990)6547

4.63 H. A. Mook, Phys. Rev. Lett., 70(1993)3490

4.64 J. M. Tranquada, Phys. Rev. Lett., 64(1990)800

4.65 T. R. Thustor, Phys. Rev., B40(1989)4585

4.66 G. Shirane, Phys. Rev. Lett., 63(1989)330

4.67 K. Yamada, Phys. Rev. Lett., 75(1995)1626

4.68 Z. Schlesinger, Phys. Rev. Lett., 65(1990)801

4.69 Z. Schlesinger, Phys. Rev., B41(1990)11237

4.70 T. R. Thurstor, Phys. Rev., B46(1992)9128

4.71 T. E. Mason, Phys. Rev. Lett., 71(1993)919

4.72 P. M. Gehring, Phys. Rev., B44(1991)2811

4.73 J. M. Trinfuada, Phys. Rev., B46(1992)5561

4.74 B. Keimer, Phys. Rev. Lett., 67(1991)1930

4.75 Y. Endoh, Physica, B174(1991)330

4.76 M. Matsuda, Phys. Rev., B49(1994)6958
4.77 B. J. Birgeneau, Z. Phys., B87(1992)15
4.78 P. Bourges, Phys. Rev., B43(1991)8690
4.79 B. J. Sternlieb, Phys. Rev., B47(1993)5320
4.80 J. Rossat Mignod, Physica, B180-181(1992)383
4.81 S. M. Hayden, Phys. Rev. Lett., 66(1991)821
4.82 H. Sato, Int. J. Magn, 6(1974)183
4.83 D. R. Noakes, Phys. Rev. Lett., 65(1990)369
4.84 M. Contnentino, Phys. Reports, 39(1994)179
4.85 A. Chubukov, Phys. Rev., B49(1994)11919
4.86 A. J. Millis, Phys. Rev., B42, (1990)167
4.87 T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn., 59(1990)2905
4.88 C. M. Varma. Phys. Rev. Lett., 63(1989)1996
4.89 A. Luther, Phys. Rev., B12(1975)3908
4.90 P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett., 64(1990)1839
4.91 S. Sachdev. Phys. Rev. Lett., 69(1992)2411
4.92 A. J. Millis, Phys. Rev., B48(1993)7183
4.93 C. M. Varma, Phys. Rev. Lett., 64(1990)497
4.94 R. E. Walstedt. Phys. Rev. Lett., 72(1994)3610
4.95 J. Rossat Mignod, in: "Dynamics of Magnetic Fluctuation in High Temp. Supercond." G. Reiter et al, eds (Plenum, NY, 1991)p35
4.96 G. Aeppli, Phys. Rev. Lett., 62(1989)2052
4.97 S. Chakravarty, in "High Temp. Supercond. Proc. Los Alamos Symp. 1989, K. S. Bedell et al, eds. (Addison-Wesley, Reading, MA, Advanced Book Program, 1990)p. 136
4.98 E. Manousakis. Rev. Mod. Phys., 63(1991)1
4.99 T. Barnes. Int. J. Mod. Phys., C2(1991)659
4.100 J. D. Reger et al, Phys. Rev., B37(1988)5978
4.101 N. Trivedi et al, Phys. Rev., B40(1989)2737
4.102 S. Liang, Phys. Rev., B42(1990)6555
4.103 M. S. Markivic et al, Phys. Rev., B43(1991)3562
4.104 P. W. Anderson. Mater. Rev. Bull., 8(1973)153
4.105 G. Baskaran et al, Solid State Commun, 63(1987)973
4.106 E. Dagotto. Int. J. Mod. Phys., B5(1991)907
4.107 B. I. Halperin et al, Phys. Rev., 177(1969)952
4.108 D. Forster, Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions (Frontiers in Physicas, 47, W. A. Benjamin, Reading, Massachusetts 1975)

4.109 R. Zwanzig, Lectures in Theoretical Physics, Vol. 3(interscience, NY, 1961)
4.110 H. Mori, Progr. Theor. Phys., 33(1965)423
4.111 T. Imai et al, Phys. Rev. Lett., 70(1993)1002
4.112 B. I. Helperin et al, Phys. Rev., B16(1977)2154
4.113 J. I. Igarashi, Phys. Rev., B46(1992)10763
4.114 A. Auerbach et al, Phys. Rev. Lett., 61(1988)617
4.115 G. E. Castillia et al, Phys. Rev., B43(1991)13687
4.116 S. Sorella et al, Int. J. Mod. Phys., B3(1989)1875
4.117 J. E. Hirsch et al, Phys. Rev. Lett., 62(1989)591
4.118 A. Moreo. FSU/NHML, Preprint, 1993
4.119 E. Dagotto et al, Phys. Rev., B45(1992)10741
4.120 G. Fano et al, Phys. Rev., B46(1992)1048
4.121 J. R. Schrieffer et al, Phys. Rev., B39(1989)11663
4.122 A. Singh et al, Phys. Rev., B41(1990)614
4.123 G. Vignale et al, Phys. Rev., B42(1990)786
4.124 D. M. Frenkel et al, Phys. Rev., B42(1990)6711
4.125 H. Monien et al, Phys. Rev., B45(1992)3164
4.126 A. V. Chubukov et al, Phys. Rev., B46(1992)11884
4.127 W. Brenig et al, Europhys. Lett., 24(1993)679
4.128 P. W. Anderson, Phys. Rev., 86(1952)358
4.129 P. J. Denteneer et al. Phys. Rev., B47(1993)6256
4.130 P. J. Denteneer et al, Europhys. Lett., 22(1993)413
4.131 G. Xiao et al, Phys. Rev. Lett., 60(1988)1446
4.132 G. Xiao et al, Phys. Rev., B42(1990)8752
4.133 A. M. Finkel'stein et al, Physics, C168(1990)370
4.134 B. Keimer et al, Phys. Rev., B45(1992)7430
4.135 B. Keimer et al, Phys. Rev., B46(1992)14034
4.136 W. Brenig et al, Phys. Rev., B43(1991)12914
4.137 H. Ishii et al, Prog. Theor. Phys., 33(1965)795
4.138 Y. L. Wang. et al, Phys. Rev., 160(1967)358
4.139 K. J. B. Lee et al, Phys. Rev., B42(1990)4426
4.140 N. Bulut et al, Phys. Rev. Lett., 62(1989)2192
4.141 T. R. Thurston et al, Phys. Rev. Lett., 65(1990)263
4.142 W. F. Brinkman et al, Phys. Rev., B2(1970)1324
4.143 E. Dagotto et al, Phys. Rev., B41(1990)2585; Phys. Rev., B41(9040)
4.144 V. Elsler et al, Phys. Rev., B41(1990)6715
4.145 E. Dagotto et al, Phys. Rev., B42(1990)2347
4.146 S. A. Trugman, Phys. Rev., B37(1988)1597

4.147 R. Eder et al, Z. Phys., B78(1990)219

4.148 R. Eder et al, Z. Phys., B81(1990)33

4.149 C. L. Kane et al, Phys. Rev., B39(1989)6880

4.150 T. Barnes et al, Phys. Rev., B40(198)10977

4.151 R. Eder et al, Phys. Rev., B45(1992)4865

4.152 S. Schmitt-Rink, et al, Phys. Rev. Lett., 60(1988)2793

4.153 S. Sachdev, Phys. Rev., B39(1989)12232

4.154 E. Dagotto, Phys. Rev., B40(1989)6721

4.156 C. X. Chen et al, Phys. Rev., B43(1991)3771

4.157 D. Poilblanc et al, Phys. Rev., B46(1992)6435

4.158 E. Dagotto et al, Phys. Rev., B49(1994)3548

4.159 R. R. P. Singh et al, Phys. Rev., B46(1992)14313

4.160 F. Marsiglio et al, Phys. Rev., B43(1991)10882

4.161 G. Martinez et al, Phys. Rev., B44(1991)317

4.162 Z. Liu et al, Phys. Rev., B45(1992)2425

4.163 P. W. Anderson, in Cargese Lectures, 1990

4.164 W. Brenig et al, Physcia, B194—196(1994)175

4.165 W. Brenig et al, Preprint

4.166 A. Ramsak et al, Phys. Rev., B42(1990)10415

4.167 N. Furukawa et al, J. Phys. Soc. Jpn., 59(1990)1771

4.168 J. I. Igarashi et al, Phys. Rev., B45(1992)12357

4.169 S. W. Cheong et al, Phys. Rev. Lett., 67(1991)1791

4.170 S. M. Hayden et al, in "Phase Separation in cuprate Supercond., K. A. Muller eds(World Scientific, Singapore, 1992)"

4.171 J. M. Tranquada et al, Phys. Rev., B46(1992)5561

4.172 B. J. Shraiman et al, Phys. Rev. Lett., 62(1989)1564; Phys. Rev., B40(1989) 9162

4.173 C. Jayaprakash et al, Phys. Rev., B40(1989)2610

4.174 J. Zaanen et al, Phys. Rev., B40(1989)7391

4.175 C. L. Kane et al, Phys. Rev., B41(1990)2653

4.176 H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett., 64(1990)1445; Phys. Rev. Lett., 65(1990)2462

4.177 Z. Y. Weng et al, Phys. Rev., B42(1990)803

4.178 E. Arrigoni et al, Phys. Rev., B44(1991)7455

4.179 M. Dzerzawa, Z. Phys., B86(1992)49

4.180 F. F. Assaad, Phys. Rev., B47(1993)7910

4.181 B. J. Shraiman et al, Phys. Rev., B42(1990)6435

4.182 B. I. Shraiman et al, Phys. Rev. Lett., (1988)467

4.183 G. M. Luke et al, Phys. Rev., B42(1961)7981

4.184 P. Chandra et al, Phys. Rev. Lett. ,66(1991)100
4.185 B. I. Shraiman et al, Phys. Rev. ,B46(1992)8305
4.186 N. Bulut et al, Phys. Rev. Lett. ,64(1990)2723; Phys. Rev. ,B41(1990)1797.
4.187 N. Bulut, in Dynamics of Magnetic Fluctuations in High Temp. Supercond. ,G. Reiter eds(Plenum Press. NY, 1991)p. 159
4.188 K. Levin et al, Physica, C175(1991)449
4.189 N. Reda et al, J. Phys. ,C16(1983)3273
4.190 P. Coleman, Phys. Rev. ,B28(1983)5255; Phys. Rev. B29(1984)3035; Phys Rev. ,B30(1984)5072
4.191 S. E. Barnes, J. Phys. ,F6(1976)1375
4.192 S. E. Barnes, J. Phys. ,F7(1977)2637
4.193 Q. Si et al, Physica, C162-164(1989)1467
4.194 Y. Zha et al, Physica, C212(1993)413
4.195 L. B. Ioffe et al, Phys. Rev. ,B39(1989)8988
4.196 X. G. Wen et al, Phys. Rev. ,B39(1989)11413
4.197 I. Affeck et al, Phys. Rev. ,B39(1989)11538
4.198 P. Lederer et al, Phys. Rev. Lett. ,63(1989)1519
4.199 M. Grilli et al, Phys. Rev. Lett. ,64(1990)1170
4.200 N. Nagaosa et al, Phys. Rev. Lett. ,64(1990)2450
4.201 T. Tanamoto et al, J. Phys. Soc. Jpn. ,60(1991)3072
4.202 G. Baym et al, Phys. Rev. ,124(1961)287
4.203 G. Baym et al, Phys. Rev. ,127(1962)1391
4.204 T. Tanamoto et al, J. Phys. Soc. Jpn. ,61(1992)1886
4.205 N. E. Bickers et al, Phys. Rev. Lett. ,62(1989)961
4.206 N. E. Bichers et al, Ann. Phys. ,(NY)193(1989)206
4.207 N. E. Bickers et al, Phys. Rev. ,B43(1991)8044
4.208 J. W. Serene et al, Phys. Rev. ,B44(1991)3391
4.209 S. Wermbter et al, Physica C199(1992)375
4.210 S. Wermbter et al, Physi. Rev. ,B48(1993)10514
4.211 A. P. Kampf et al, Phys. Rev. ,B41(1990)6399; Phys. Rev. ,B42(1990)7967
4.212 P. Monthoux et al, Phys. Rev. ,B47(1993)6069
4.213 N. Bulut et al, Phys. Rev. ,B47(1993)2742
4.214 S. W. Cheong et al, Solid State Commun. 65(1988)111
4.215 R. R. P. Singh, Phys. Rev. ,B39(1989)9760
4.216 R. R. P. Singh, Phys. Rev. ,B40(1989)7247
4.217 N. D. Mermin et al, Phys. Rev. Lett. ,17(1966)1133
4.218 P. C. Hohenberg, Phys. Rev. ,158(1967)383
4.219 S. Chakravarty et al, Phys. Rev. ,B39(1988)7443; Phys. Rev. Lett. ,60(1988) 1057

第五章 正常态的反常特性与电子间的强关联Ⅲ：费米面的特征

5.1 引 言

在高温超导电性发现的激励下，后3d 过渡金属氧化物的电子结构成为了当前凝聚态物理学领域中一个最广泛研究的课题. 这里，我们试图概述已取得的进展及我们正面临的问题. 重点强调最新的围绕费米面问题的研究结果，对于高温超导体，正常态似乎存在着确定的费米面，虽然在有些区域有许多奇异的现象，如有一定程度的"蜂巢状"(nesting)，有很平的"鞍点"区，有正常态能隙，有与费米面相关的奇异元激发和同时存在的另一类集体激发，超导能隙的各向异性及谱权重的再分布等等. 可以预期，这些现象对低能激发相关性质是很有影响的. 高分辨的角分辨光电子谱在这里扮演了重要的角色. 虽然与其他谱仪相比，它的分辨率不是高的. 但是，它的优点在于直接地给出谱随动量的分布，并对杂质不甚敏感. 这些奇特的能力使人们能用它来获得相图中很宽的载流子浓度区，很宽温度区域的全布里渊区的信息. 近几年，光电子谱的分辨率已有了很大的提高. 获得的数据既证实了费米面的存在，也证实了关联效应的存在. 角分辨光电子谱对于高温超导体扮演着在常规超导体中隧道实验那样重要的角色.

大部分角分辨光电子谱(ARPES)实验的焦点是研究费米面和较低能量的元激发，因为它们对于系统的物理性质是最重要的. 从实验技术角度来说，这类研究是相当困难的. 要观察相关的能量，需要很高的能量分辨率. 为了得到必要的统计，需要较高的记

数率. 另外,困难还因为样品结构复杂且易碎. 为此,这方面的研究进展,主要是伴随着发展 ARPES 仪器及改进样品质量. 高温超导体发现后的最初几年,ARPES 实验的初步信息是观察到了"能带",它们色散着指向费米面而后又跨越费米面,正如在一般金属中所观察到的那样. 虽然实验数据与能带论计算结果有明显的不同,但实验数据清楚地指明了费米面所在位置的跨越点与能带论计算的预言十分接近. 这个事实已被广泛地接受,表明了在铜氧化物超导体中服从 Luttinger 定理,即费米面包围的体积不因关联作用而改变. 它是费米液体的一必要要素. 它对高温超导理论模型是一个很强的限制. 在这些较早的研究之后,许多实验工作花费在绘制出各种铜氧化物超导体的费米面的细节和近费米能的能带结构上. 就在测量费米面与能带计算有初步符合的同时,它们间的差异也是足够明显的. 作为能带计算的"对立面"的费米面的信息已积累了许多,包含许多定性的趋向,使人们开始能自信地表述出电子结构与系统物理性质的关系. 例如最惊人的一点是存在很平的能带,即在很大的 $\boldsymbol{k}$ 空间区域仅有很小的能量色散. 对于 P 型超导材料,这个区域与费米能较近. 在 N 型超导体中这个平带在费米能以下大约300meV 处.

5.1.1 铜氧化物超导体布里渊区高对称点的符号

在开始讨论之前,先要介绍表示 $\boldsymbol{k}$ 空间高对称点的符号. 由于铜氧化物超导体家族成员在结构上有稍许的差别,每个成员的布里渊区(BZ)需不同的标记,这些差别往往造成数据解释上的某种混淆. 了解符号的最简单的方式是以 CuO 平面为参照物.

图5.1(a)示出的是单 CuO_2 平面的布里渊区(BZ),Cu-O 键方向平行于纸边. Γ 点是 BZ 中心. M 点是角$(\pi/a,\pi/a)$,$X(Y)$是图中方形边的中点,坐标为$(\pm\pi/a,0)$或$(0,\pm\pi/a)$. Γ—$X(Y)$方向是沿 Cu-O 键的方向. Γ—M 方向与 Cu-O 键呈45°角. 图5.1(b)给出的是实际材料 LaSrCuO 和 NdCeCuO 的 BZ(但已相对地简化

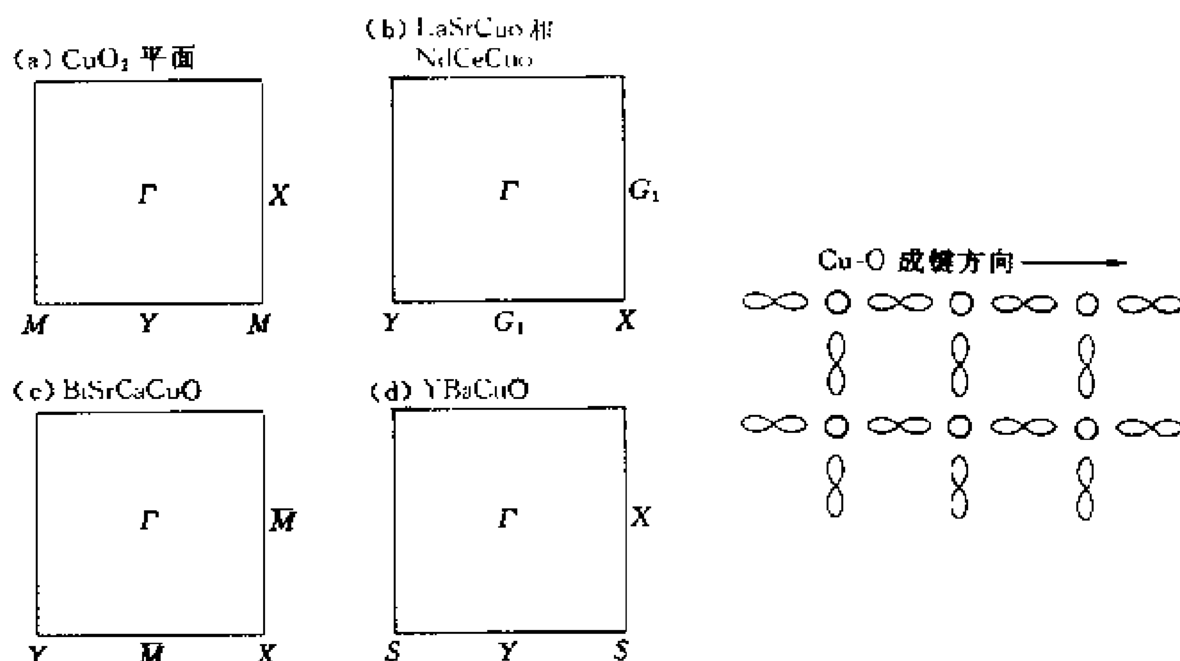


图5.1 布里渊区的符号，分别在：(a) CuO_2平面；(b) LaSrCuO；NdCeCuO；(c) BiSrCaCuO；(d) YBaCuO 在上述各情形中 CuO_2中的 Cu-O 键均沿水平方向

了). 取向安排也是 Cu-O 键平行纸边，但是可以发现，符号已改变. X 和 Y 在角上，G_1是边的中点. 我们可以将这个改变考虑成一对一的对应：$\Gamma \to \Gamma, M \to X(Y), X(Y) \to G_1$. 由于材料又是三维的，BZ 也是三维的，$Z$ 点可以垂直于 CuO_2平面上移 Γ 而达到. 由于这些材料是准二维的，将 Γ 和 Z 点视为等价是个好的近似. 对 Bi_{2212}，Y_{1237}高对称点，最一般的符号，示于图5.1(c)和(d)中(更复杂的表示方案可以计入三维性和正交性，在有的文献中也使用). 图中也同样，安排使 Cu-O 键平行于底边. 对于 Bi_{2212}，变换对应是：$\Gamma \to \Gamma, M \to X(Y)$ 和 $X(Y) \to \overline{M}$. 对于 Y_{123}：$\Gamma \to \Gamma, M \to S, X(Y) \to X(Y)$.

5.1.2 铜氧化物超导体电子结构计算结果

这里简要介绍一些计算结果，包括第一性原理能带计算及简

单的紧束缚计算.主要集中在那些对理解数据必要的信息上.更完全的结果请见有关文献[5.11].先来谈谈 CuO_2平面的紧束缚计算.这是对于铜氧化物人们可以作出来的最简单的 k 依赖近似.最主要的耦合项是来自最近邻的 Cud 态和 Op 态的 σ 成键耦合.最高的能带有 x^2-y^2对称性.见图5.2,在 $\overline{M}$ 达到它的最大,在 X 点有个鞍点[5.2].这个鞍点给出了态密度中的奇异性范霍夫奇异性,见图5.2(d),图中 $h(E)$为每单胞的态数.当掺杂量为零时,x^2-y^2带是半满的,费米能躺在范霍夫奇异位置上.费米面是一个方形的,由图5.2(a)中的虚线示出.这个模型以及能带理论计算,都预言未掺杂的母化合物是金属性的基态.事实上,这个未掺杂的母化合物是莫特(Mott)-Hubbard 类型的反铁磁绝缘体,它的绝缘特性是由于很强的在位(on site)库仑作用造成的.这个简单模型的失效已在前面讨论过了.无论是空穴型还是电子型的,掺杂均可导致高 T_c 出现.对于最佳组分掺杂材料的费米面,用这些最简单的方法计算给出了令人吃惊的结果,能大致预言实验测量的费米面.虽然这模型在半满即未掺杂情形是完全失效的.我们可以想象,掺杂过

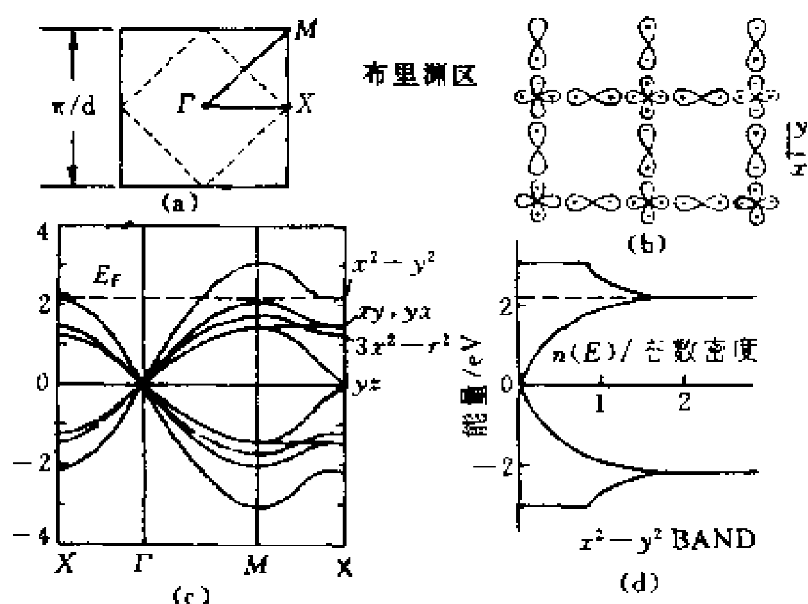


图5.2 半满 CuO_2平面电子结构的紧束缚计算,仅包含最近邻 CuO 相互作用[5.2]

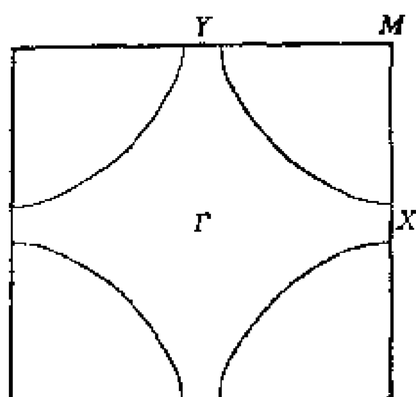


图5.3　半满 CuO_2平面电子结构的紧束缚计算，包含了次近邻耦合的效应

程可升高或压低费米能. 这将导致电子型超导体费米面的膨胀(成为以 M 为中心)，空穴型超导体费米面的收缩(成为以 Γ 为中心). 更逼真些，在模型中包含 O-O 耦合项，可使费米面稍加变形，见图5.3[5.3].

这个计算的主要结果是将半满情形的费米面从范霍夫奇异点移开. 加入适量的相反类型的掺杂，可以将费米面再移回去. 图5.4给出了 NdCeCuO 的费米面和带结构[5.4].

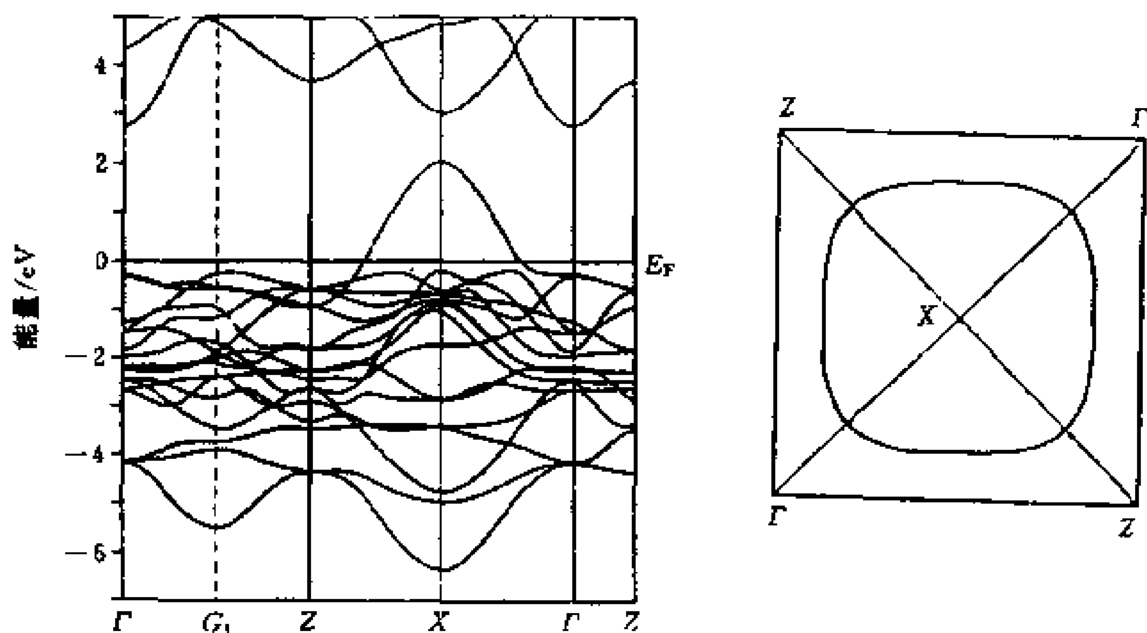


图5.4　NdCeCuO 的费米面和带结构

这个化合物的计算费米面是最简单的，由 X 点附近的空穴包组成. 在这个意义下，它是实验研究的一个好系统. 我们看到一大捆通心粉状的能带，处在0.5～6.5eV 的能量区域. 这些带主要是 Cu3d 和 O2p 成分. 能带的数目多，是由于单胞很大，BZ 很小，许多能带被折叠进入 BZ 中. 对这整个区域，将角积分光电子谱测到

的态密度与计算的态密度作比较是困难的. 因为我们不能指望做到跟踪任一个能带的色散. 但是,我们可以看到有一些能带从大捆"通心粉"中分裂出来,并跨越费米能级. 这些能带是人们最感兴趣的,因为它们将主导大多数物理性质的行为. 因此,这又是幸运的,它们从"大捆"中分裂出来,使人们可以单独地分辨它们. 对于Y_{1237},Bi_{2212}这些更复杂的化合物的研究,就尤为重要了. 图5.5[5.5]给出的是Bi_{2212}局域密度泛函近似(LDA)的能带计算结果. 这个能带比NdCeCuO的能带要复杂得多. 首先,由于每个单胞有两个CuO_2平面. 当不存在面间耦合时,将出现两重简并x^2-y^2带,费米面将是与单个CuO_2平面情形是相同的. 也有人预言两个平面间的耦合,使两重简并的能带分裂开. 这个耦合的矩阵元,沿$\Gamma-X(Y)$对称方向(与Cu-O键成45°角)很小,因此,在那里能带保持简并. 偏离开这个$\Gamma-X(Y)$方向,耦合矩阵元不很小,能带和费米面均有分裂,产生出更复杂的费米面. 图5.6给出了Bi_{2212}的计算费米面,以及沿$\Gamma-\overline{M}-Z$方向的能带结构. 正如下面将要讨论的,图中包含了Bi-O平面的贡献使带结构和费米面复杂化.

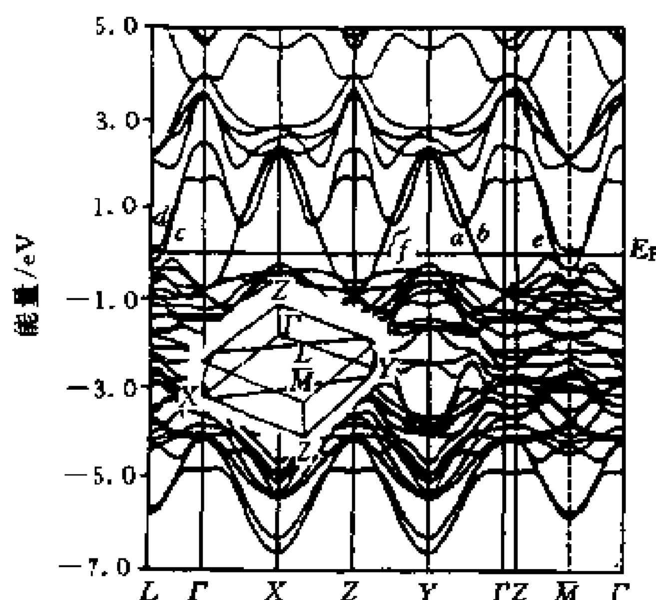


图5.5 Bi_{2212}电子结构和费米面的LDA计算

图5.6[5.5]显示的结果是忽略了Bi-O和Cu-O带之间的相互作用而得到的. 在图5.5所示的计算中,一组$Bip_{x,y}$-$O_2p_{x,y}$($pp\sigma$)态下沉到费米能级以下,形成一个$\overline{M}$(及L)附近的电子包(占据态!!). 由于Bi-O和Cu-O能带的相互作用(抗交叉作用),仅有一

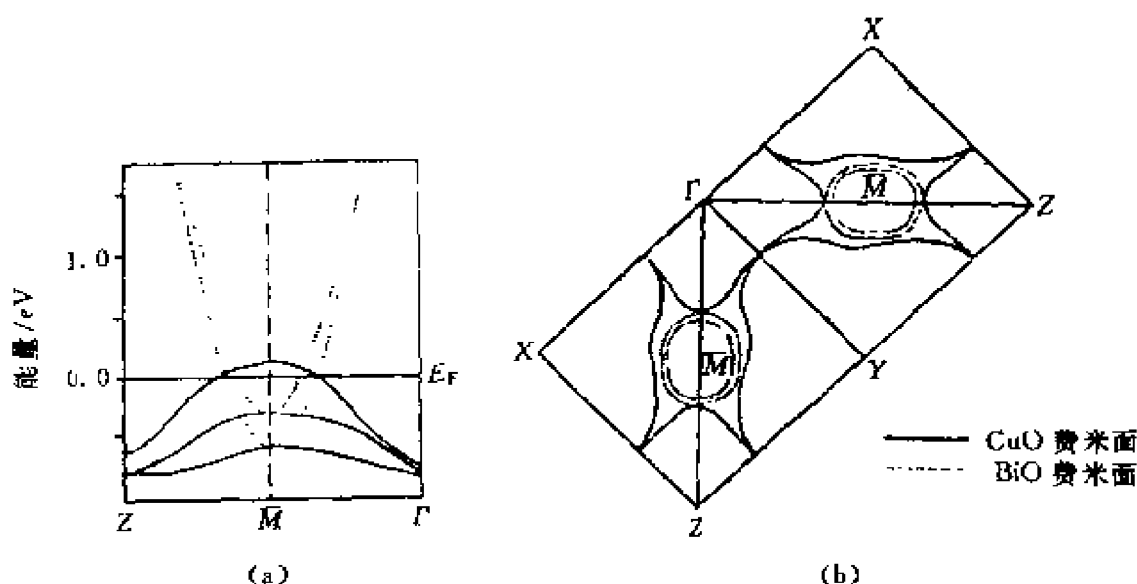


图5.6 Bi_{2212}沿 $\Gamma-\bar{M}-Z$ 方向的电子结构和费米面的LDA计算. 计算中忽略了 BiO 面和 CuO_2面态间的相互作用

个 Bi-O 带跨越费米能级,并且从 Γ 点指向 $\bar{M}$ 的 Cu-O 带被推开,未能跨越费米能级,如在无相互作用情形中那样. 我们注意到,这个相互作用意味着 Bi-O 和 Cu-O 平面间一定程度的杂化,所以,继续称为 Bi-O 或 Cu-O 带,严格说是不恰当的. 然而,为了简化,我们保留这个称谓.

图5.6与图5.7中的费米面的主要差别是以 $\bar{M}$ 为中心的 Bi-O 电子包存在与否. 并且,Cu-O 驱动的费米面在两图中是很不相同的. 在包含 Bi-O 和 Cu-O 耦合的计算中,两个 CuO_2 带都是以 $X(Y)$为中心的,而在忽略耦合的计算中有一个 CuO_2带是以 Γ 点为中心的. 图5.8[5,6]给出 Y_{1237}的能带结构和费米面.

这个计算计入了由于第三维的色散招致的轮廓不清. 对 Y_{1237} 已有几个研究组作了能带计算. 一般而言,这些计算结果是很相似的. 费米面主要是由 x^2-y^2反键态确定. 沿 $\Gamma—S$ 方向和 $X—S$ 方向都有三个能带跨越费米能,它们有相似的拓扑. 主要的不同之处是,沿 $\Gamma—Y$ 方向,链驱动的能带,有的计算给出有费米面跨越,有

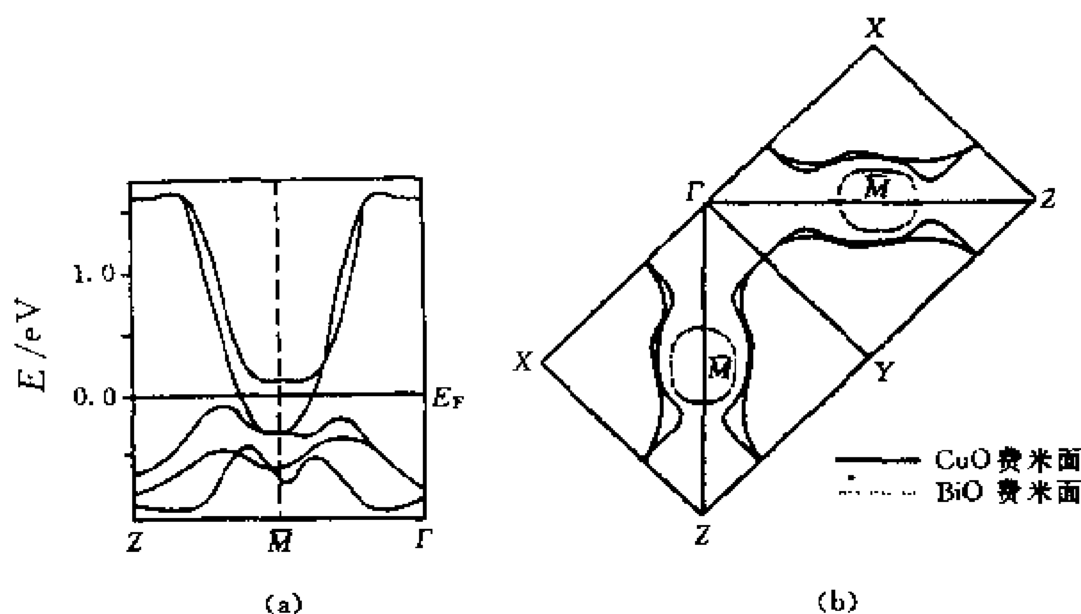


图5.7 示意的画出 $\bar{M}$ 点附近的带结构及费米面

的计算则没有. 目前尚未见 Bi_{2201} 的第一性原理能带计算. 仅有紧束缚能带计算. 预期它与 Bi_{2212} 的能带结构之间应有某种相似性.

5.1.3 二维性

铜氧化物超导体是具有高度二维特性的. 这个二维性反映在各种物理性质的各向异性中. 对能带结构的影响是只有很小甚至没有沿 k_z 方向的色散. 对于成功地使用 ARPES 来研究铜氧化物超导体这个特性,使问题大大简化. 在实施 ARPES 的过程中,当电子从样品中逃逸时,仅仅平行于晶体表面的动量分量 k 是守恒的,这样在实验中可以被完全确定. 垂直表面分量 $k_\perp$ 在通过样品真空界面时是不守恒的,这样就不能被完全确定. 这问题时常在分析三维样品时产生混淆. 然而,对于二维材料这就不成为问题,因为 $k_\perp$ 不确定性的影响并不很严重. 因此,在二维材料的实验中,析对来说更直接了. 对于大部分实验可以忽略第三维. 也有不能忽略的情形,例如,在光电子发射线形的详细研究中沿 k_z 方向终态带的色散将附加额外的展宽.

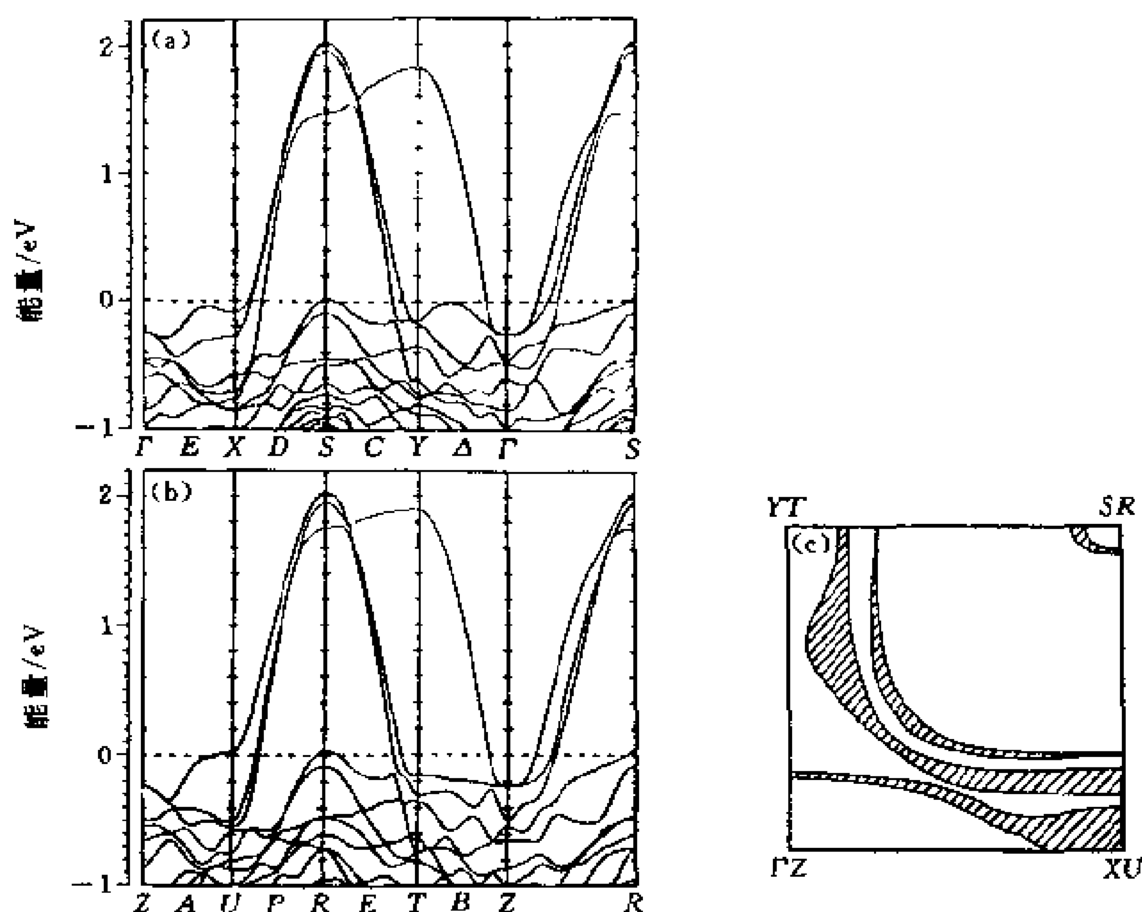


图5.8　Y_{1237}的能带结构和费米面的 LDA 计算. (a) $k_z=0$; (b) $k_z=\pi/c$; (c) 费米面. 跨越位置处的阴影区指示费米面的 k_z 抹平效应

5.1.4　从光电子谱确定费米面的规则和方法

因为这一章主要是介绍使用光电子谱确定费米面方面的结果. 这里再谈谈从光电子谱确定费米面的一些规则及方法. 理想地说，费米面是 $\boldsymbol{k}$ 空间中的一个拓扑表面，在这个表面处，能带跨越费米能. 如果准粒子能够较好地确定，如果没有由于诸如弹性和非弹性散射效应的附加复杂化的话，那么，确定费米面的程序是很确定的，如图5.9中所示意的. 为了简化，这里我们不考虑准粒子的非相干部分. 当人们改变发射角因而改变 $\boldsymbol{k}$ 的数值时，准粒子峰将随能量改变而色散. 当准粒子峰接近费米能级时，由于逐渐增加着的

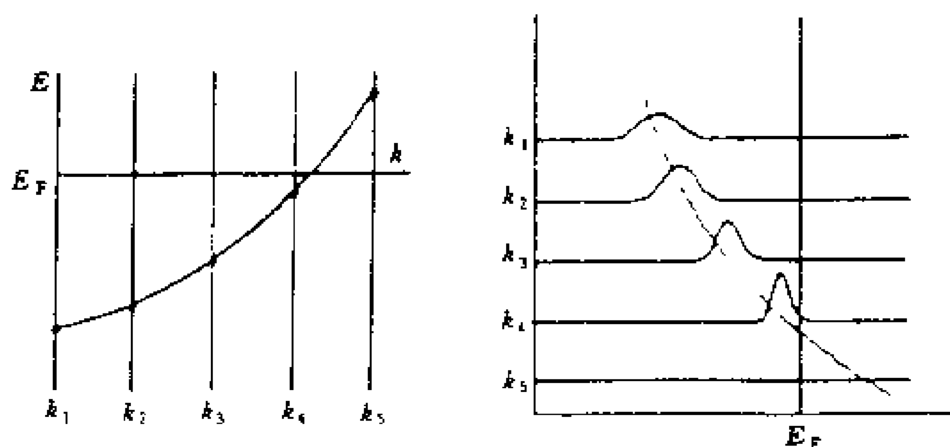


图5.9 BCS 能隙对于常数的正常态密度的影响.
(a)k 积分的结果;(b)分辨的结果

寿命,准粒子峰变得更尖锐,直到 $k=k_F$,它成为 δ 函数峰(对应无限长寿命). 当光发射仅测量占据态密度(即移走电子的谱)时,在这个峰通过 E_F 后,准粒子峰从光电子谱中消失. 从光电子谱峰跨越费米能级处对应的发射角,人们可以确定 k_F 和费米面的信息. 实际上,确定跨越点比上述示意的理想情形要更困难得多. 除了能量和动量的有限的分辨率及统计的信噪比等这些明显的问题外,光电子的热展宽弹性和/或非弹性散射以及可能的非平坦表面贡献等效应,都是有影响的. 这些机制将对跨越位置附加不确定性. 另外,还会存在多个能带,每个能带贡献一个峰. 还有非相干谱. 上述情况,更由于我们目前尚未有对于激发线形的实际理论解释,而使问题更加复杂. 并且,那些努力试图排除上述展宽效应的工作,也受到很大的妨碍. 为此理由,从实验上确定费米面跨越点并不总是很确定和直截了当的,有时是十分"主观的". 另一方面,如果数据是很好的,跨越也极端清晰和明显,定性的规则可以很有效地用来确定费米面跨越. 通常可靠的确定费米面跨越点的定性规则是:首先,准粒子峰必须与背景可清晰地分辨开来. 当峰十分接近 E_F 时,它将被费米函数截断. 当准粒子能量为 E_F 时,这个峰的权重将是原始权重的近似一半,谱的前沿将在其中点或稍高处被费米

能截断.这意味着谱的最强部位将不再对应准粒子能量,这是又一个在拣选费米面跨越时增加复杂性的因素.由于这个理由,有人在实际操作时,往往将一个较宽区域上的峰的色散关系外推到 E_F. 这个外推的结果应与强度调制和前沿能量位置法确定的是一致的.最后,还要配合在 BZ 中取不同的许多路径,以及使用多种光子能量和偏振.这样我们就可以得到实际趋势和一致性的结果.除了上面提到的该注意的问题外,还应该强调的是,用 ARPES 确定费米面不是一个随意的过程.事实上,大部分的实验结果明显是彼此一致的,特别是当样品质量及统计过程得到改善后更是如此.在数据解释中上面提到一些问题,只是要人们知道,包含在数据解释中是有误差的.我们在各种样品上取数据及讨论时要注意这些问题.

5.2 光电子谱的实验结果

5.2.1 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$的结果

第一个也是最广泛地用 ARPES 研究的铜氧化物超导体是 Bi_{2212}($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$)材料.主要是因为它的解理面质量高,并且在真空中十分稳定.这是由于 Bi_{2212}表面是这样的理想,连接相邻 BiO 平面的是弱范德瓦尔斯(Van der Waals)键,它们从这里被解理.由于它的这个优越性,当其他铜氧化物超导体的超导隙尚未被清晰地被观测到时,光电子谱首先在它上面获得了极好的有价值的结果.另外,它的表面已用诸如 LEED 等表面结构谱小心地确定了.

第一个报道 Bi_{2212} ARPES 结果的是 Takahashi 等人.他们的分辨率和统计处理均是很差的.尽管如此,是他们提供了色散峰跨越费米面的第一个实验证据.第一个先进的高分辨率、好的统计处理的光电子谱实验是由 Olson 提供的.他们的工作代表了这个领域中的一个实际的突破,即是实际地打开了铜氧化物超导体近费

米能(低能激发)的研究领域.因为这些低能激发对于理解物理性质是极端重要的.这里将集中介绍近费米面的高分辨光电子谱研究,虽然有时也会涉及全价带的研究.

图5.10给出的是著名的 Olson 数据,是沿着 $\Gamma—Y$ 高对称方向的平行线给出的.实验数据是在很低温度下解理并保持温度在稍高于超导转变温度的单晶上收集的.能量和动量的分辨率是大约32 meV 和2°(对应于 $\Gamma—Y$ 长度的10%).

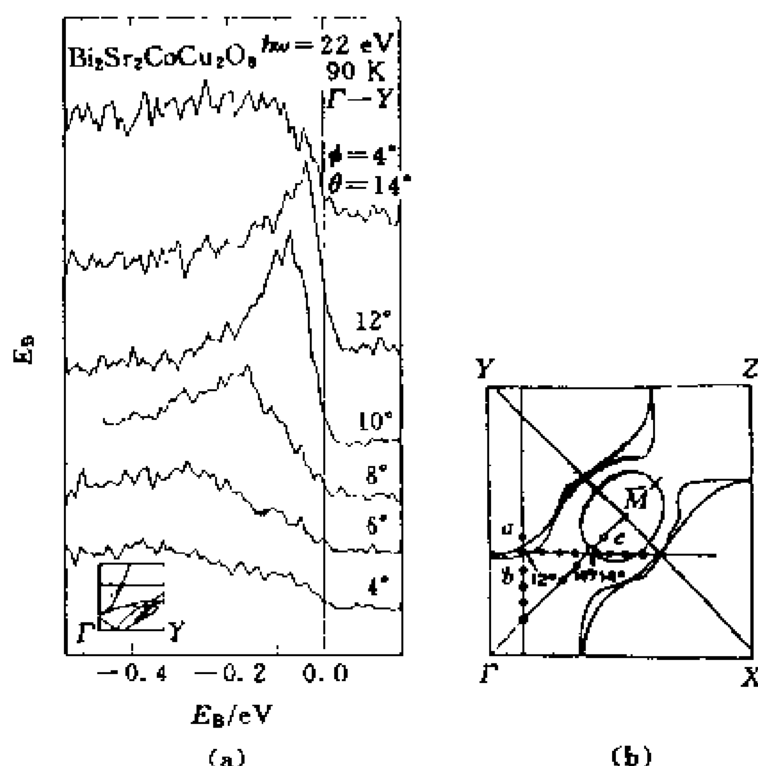


图5.10 (a) Bi_{2212}正常态沿平行$\Gamma—Y$方向的 ARPES 数据,见(b)图中的路径"a";(b) Bi_{2212} BZ 中各个路径的位置[5.11],并示出计算的费米面作为参考[5.5]

从图中下面的曲线逐次向上,代表从近 Γ 点沿 $\Gamma—Y$ 的平行线指向较大的 k 值.可以看见,一个中心在近350 meV,Γ 点附近的很宽的峰.当我们向 Y 点移动时,这个峰向低束缚能方向色散.当这个峰接近 E_F 时,锐化并且数值上长,反映了准粒子寿命的增加.发射角 θ 在12°至14°之间时,峰消失,指示的是费米面跨越.左

下角内插图给出的是实验确定的色散关系 E_k 及计算能带的比较.可以看到实验的和理论的费米能级跨越是近似地在同一位置上,反映 k 空间这个区域中,理论的和实验的费米面有相似的拓扑.然而,实验的色散率仅是理论计算的一半左右,意味着实验确定的有效质量是理论确定的能带质量的两倍.在上述数据给出令人心服的结果的同时,应该注意的是存在着不同的报道,他们给出的解释不同.Takahashi 等人提出在 Γ—Y 高对称方向有两个跨越点,一个近似在 Γ—Y 全长的20%～30%处,另一个在50%处[5.7,5.8].Manzke 等人报道[5.9]的结果,有效质量与 Olson 组的相似,但是跨越位置十分不同.Mante 等人[5.51]也给出了室温下的结果,给出了有些不同的跨越位置和更大的有效质量,约为4.Hwu 等人[5.10]报道了偏离高对称方向的数据,它是与能带计算不一致的.表观上对这些不同的最可能的解释是来源于不同的样品质量,特别是表面均匀性及平整度的不同.如何确定哪个代表"真实"的结果?首先,人们应寻求其他组的"重现".最近 Dessau 等人提供了很详细的研究,与图5.10中 Olson 的结果一致[5.11,5.12].其次,峰的锐度(峰/背景比)和跨越的锐度可以用来作为指标,评判数据的好坏,因为,高质量和均匀表面的峰及跨越都更尖锐.奥森(Olson)和 Dessau 的数据比起其他数据,有更尖锐的峰和跨越,有较高的峰/背景比.他们也有较好的统计,使得实际的峰较容易地被看到.Olson 取了许多不同的路径.特别地还针对理论预言的以 $\bar{M}$ 为中心的 BiO 包是否存在的问题.他们的数据示于图5.11中.

这是一个很难的课题,因为,理论还预言在那里有彼此靠近的许多能带,如图5.5或5.11内插图所示,他们不能给出确定的回答.但是,Olson 等人感到他们的数据似乎提示 BiO 包是存在的.Well 等人[5.14]沿着一条很不同的道路来研究 BiO 包问题.在氧淬火样品中,T_c 较低,他们的工作的优点是:(1) Bi_{2212}的解理的最外表面是 BiO 面;(2) 光电子谱是表面敏感的探针,探测深度为约1nm或更少些,意味着基本上全部的 BiO 信号来自最靠外的 BiO 面

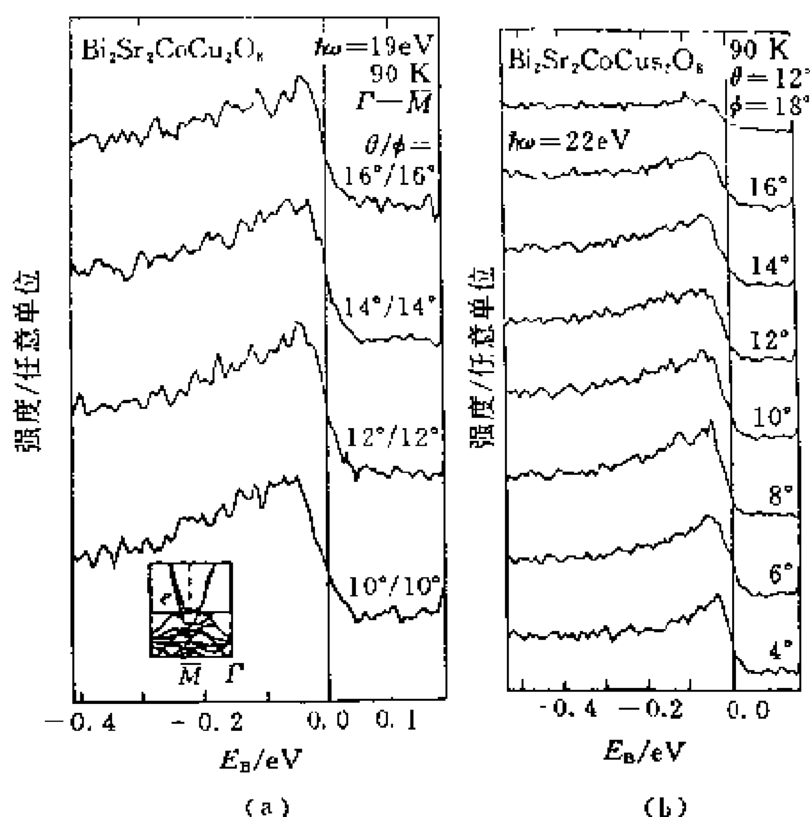


图5.11 Bi2212 BZ 中的两个路径，见图5.10中的"b"和"c"

(还依赖于实验中使用的光子能量). 图5.12[5.14]给出的是沿 Γ—X 和 Γ—$\overline{M}$ 方向的近费米能级跨越的光电子谱，且分别给出了在表面沉积 Au 亚单层前后的结果. 细线对应沉积 Au 之前的结果，粗线是沉积后的结果(选择 Au 是为了避免任何严重的化学反应效应). 可以看到近费米能且沿 Γ—$\overline{M}$ 方向的峰是受 Au 沉积影响很大，沿 Γ—X 方向基本上是未受影响的. Well 等人认为这意味着沿 Γ—$\overline{M}$ 方向的态，比起沿 Γ—X 方向的态，有更多的表面成分，即 BiO 成分. 这个结果与能带计算预言在 $\overline{M}$ 点附近有 BiO 包是一致的. 分隔开的 BiO 费米面片，在角光电子谱实验上未观察到. 这是由于实验精度不够造成的，近来已分辨出另一类元激发. 这个问题留待后面再介绍. Wells 还注意到，近 Γ—$\overline{M}$ 带非常敏感于氧的含量. 他们发现在低氧含量样品中，沿 Γ—$\overline{M}$ 的能带离开了费米

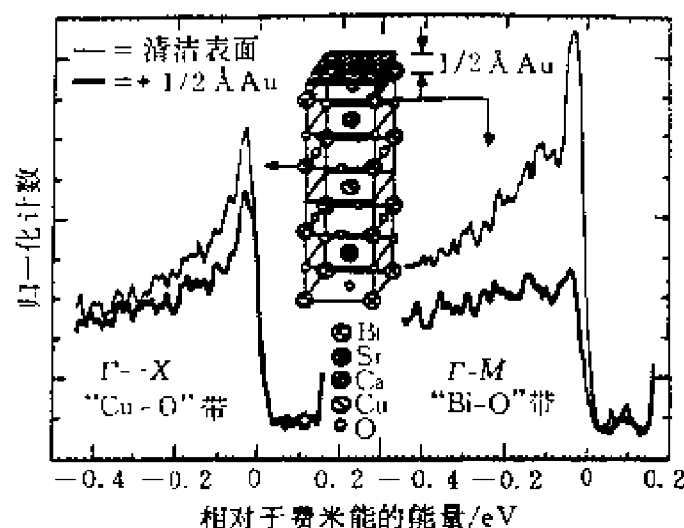


图5.12 Bi2212表面态的研究

能级. Dessau 等人的工作发现了一些令人感兴趣的结果. 它是在高质量单晶上作的高记数率高分辨率的结果. 在这个单晶上坚持了一周时间的数据采集，没有发现可检测到的"污染". 这使得他们可以绘制出费米面的细节. 使用的光子能量是20.5eV. 样品保持在100K 温度下，高于超导转变温度 T_c(=84K). 他们选择了一些 $\boldsymbol{k}$ 空间的路径，见图5.13. 图中(a)示出的是沿 Γ—X 方向的结果. 与 Olson 的结果很相似，他们也观察到了色散的准粒子峰，位于无色散的背景之上，这个背景一直扩展到费米能级. 这里主要强调的是准粒子峰，在发射角 $\theta/\phi=10/10$附近观察到了跨越费米能，在图 5.14中用实心圆表示(无色散背景将在后面讨论). 图5.13(b)~(e)是沿 BZ 其他方向的路径的结果，它们是一些一般的非高对称方向，如内插图所指示的. 图5.13(b)是沿 Γ—M 方向，即 BZ 对角方向，显示了一个峰，其色散指向 E_F 并在 E_F 附近(发射角超过$\theta/\phi=15/0$)，这个峰被"削"掉. 因为这个峰没有显示出强的强度调制，它保持着这个强度直到 E_F 附近. 不能识别出跨越费米面. 人们可以推断出的信息仅是有一个能带处在费米能附近的一个区域内，可能在±30~50meV 之内. 在图5.14(a)中用斜条纹圆

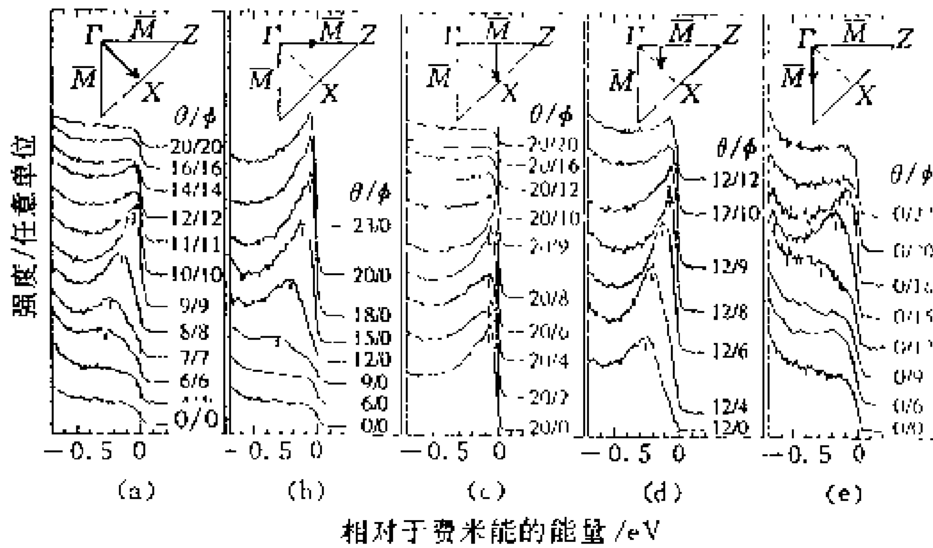


图5.13　Bi_{2212}在100K温度下BZ中几个不同路径的结果[5.11]. 在k空间中精确位置示于图5.11(a)中

圈表示. 图5.13(c)示出的是沿$\overline{M}-X$的结果. 在$\theta/\phi=20/0$的近费米能的峰,基本上保持不变,直到$\theta/\phi=20/8$,才发生明显的减少,表明跨越费米面. 如我们在图5.14(a)中所见到的,在BZ的一个很大区域,有许多斜条纹圈和黑圈. 图5.13(e)示出了沿$\Gamma-\overline{M}$方向的一组数据,取了不同的ϕ发射角. 令人吃惊的是这一组数据显示了清晰的跨越费米面. 然而在图5.13(b)中是取了结晶学等价的方向,但未见跨越费米面. 为了确定它的原因,将样品旋转90°,保持入射光方向不变,重取数据. 与未旋转的数据比较表明,失去对称性是由于伴随着光子偏振方向(相对于电子发射方向)的矩阵元不同,并不是晶体对称性自身的破缺. 偏振效应是有用的工具,能帮助我们确定能带结构及理解准粒子激发线形的细节.

图5.14(b)给出了实验确定的Bi_{2212}费米面,它是将图5.13(a)中的跨越点,经对称延续而得到的. 这个费米面突出地告诉我们有蜂巢状(Nesting)矢量,见图中箭头所示,接近(π,π),它可以帮助我们理解动力学磁化率$\chi(\boldsymbol{q},\omega)$测量到的近$(\pi,\pi)$处的强的尖锐峰. 还有另外的蜂巢状矢量,它不是$(\pi,\pi)$,而且旋转了45°. 5.5节

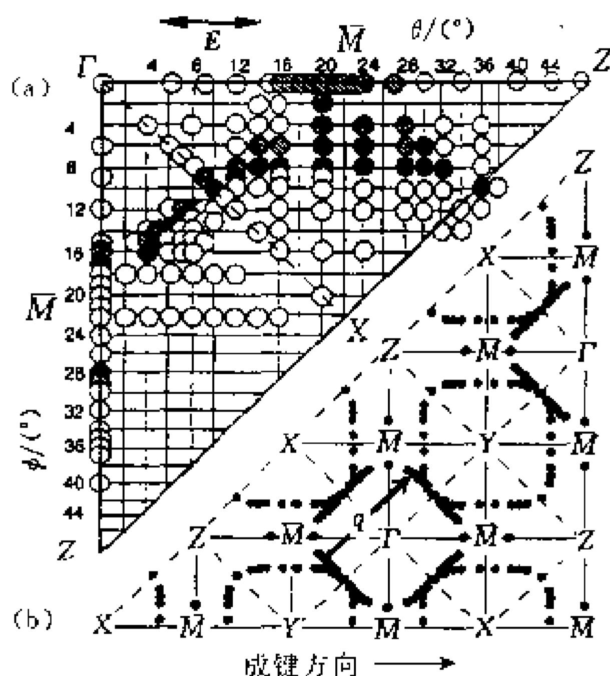


图5.14 (a)概述 Dessau 等人 Bi_{2212}的结果.每个圆圈表示谱峰的位置.圆圈的大小表示动量分辨率.实心圆指示费米面的跨越位置.加条圈表示与费米能不可分辨的区域;(b)实验获得的费米面图,是将(a)中的实心圆绕高对称方向反射而得到的,箭头表示蜂巢状矢量 Q 近似为(π,π)

中将给出与其他铜氧化物的蜂巢状的比较,以及费米面别的性质的比较.图5.5和5.7中的 Bi_{2212}能带计算结果与这里的实验费米面并不很符合.除了有关 BiO 包的分歧,即实验上很难肯定 BiO 包的存在,计算与实验的主要差别是两个 CuO_2平面对应的两个费米面片,其中之一理论计算和实验是一致的,全是包围着 X 点的,另一片,理论预言的也是包围 X 点.实验观测到的是包围 Γ 点.然而,另一个(Massida 等人)的计算却与实验符合的相对好些,在计算中,人为地忽略了 BiO 态与 CuO_2态之间的相互作用,最可能是因为 BiO 带整体保持在费米能以上,因面只对观测到的 CuO_2带有弱的干扰.这个想法是与隧道实验吻合的.隧道实验发现 BiO 平面是非金属性的[5.15,5.16].这个想法也与量子化学计算一致,那里发现 BiO 势可以由于偏离化学计量比和 BiO 平面的超结构而导致升高.当然,并不排除还有一定程度的 BiO-CuO_2间的杂化.未观测到 BiO 包,表观上与图5.12给出的 Wells 的结果相矛盾.应该说,Dessau 等人的研究是更完全些的.同时,重要的是如何理解这种表观的不一致.首先,是使用的样品不同,Wells 的样品有多余的氧,使 BiO 平面更加"金属化".其次,在 Wells 的结果中,Au 原子渗入表面,使

得在 Γ 和 $\overline{M}$ 之间的费米面跨越，漂移到 $\overline{M}$ 和 X 之间，使得沿 Γ—$\overline{M}$ 的峰消失. Dessau 等人实验给出的 E-k 色散关系示于图5.15中. 圆圈表示沿高对称方向的数据点，曲线表示对色散关系的理论解释. 在纵轴的这个尺度下，近 $\overline{M}$ 的数据点全都出现在费米能处. 两个分辨出的费米面片，分别来自单胞内两个 CuO_2 平面的奇偶组合.

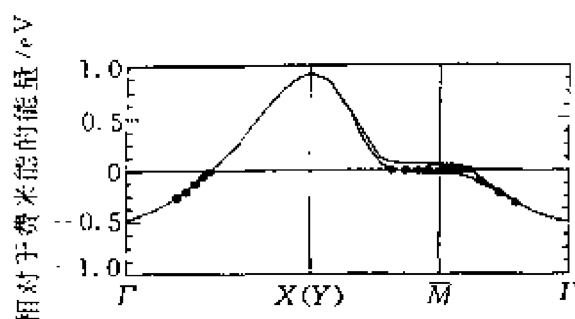


图5.15 Bi2212几个高对称方向的 E-k 关系的实验结果(实心圆)[5.10]；细线表示理论计算结果[5.5]

一个在 Γ 和 $\overline{M}$ 之间跨越费米面，另一个在 $\overline{M}$ 和 X 之间跨越费米面，对照图5.14所示的实心圆. 一般来说，这些能带是非简并的，沿 Γ—X 方向分裂较小或是零，图中无法分辨，与 LDA 计算一致. 图5.15示意出在 $\overline{M}$ 点附近的鞍点行为：能带显示出沿 Γ—$\overline{M}$—Γ 有极大，沿 X—$\overline{M}$—Y 又显示了极小. 如图5.2所示，预期在 BZ 的这个位置有鞍点，忽略展宽效应，将导致态密度的奇异行为. 这个行为通常称为范霍夫奇异性. 它将对系统的物理性质有广泛的影响. Dessau 等人对数据的解释并不是唯一的. 安德森已提出一种解释，他不要求单胞内的耦合，而是依赖于实在的和“ghost”(幽灵)费米面片. 在他的理论中，电子的激发是荷电玻色子(空穴子)和自旋玻色子(自旋子)的复合. 在一维情形中，电子算符在费米能处将建立动量为$2k_F$ 的空穴子和 $-k_F$ 的自旋子. 在二维情形中，空穴子和自旋子的动量不需要共线，所以，一个电子可以产生空穴子-自旋子对，它们的动量与“实际的”费米面不同. 这就是安德森称为的“幽灵”费米面. 图5.16给出了为了得到“幽灵”费米面的构造法[5.17]. 图中绘出了在 k_F 的自旋子费米面、在$2k_F$ 的空穴子费米面以及在空穴子费米面每一点上的自旋子费米面的 $-k_F$ 部分. 困难在于估算非共线的空穴子自旋子对的权重因子. 使用这种理论的

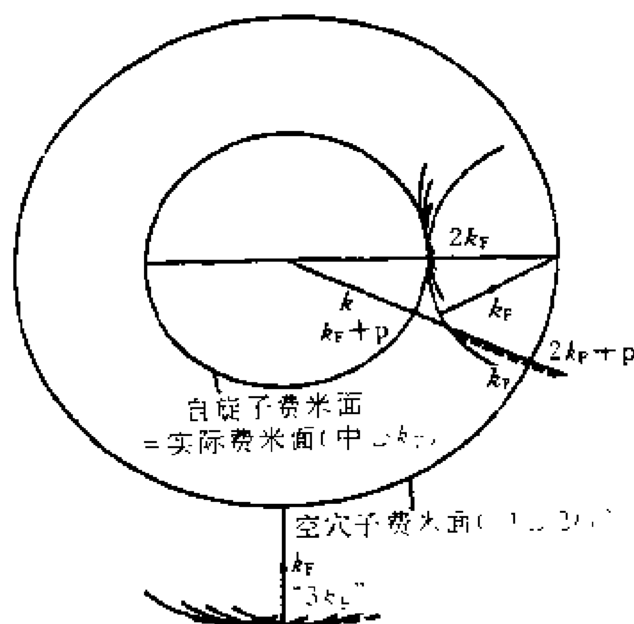


图5.16　安德森的RVB理论中生成"实际的"和"幽灵"费米面的构造法[5.17]

构造法，Bi_{2212}费米面的初级随机点图和有利于共线的权重因子，绘于图5.17中.

在图5.16的图象中，"实际的"费米面包围着Γ点由于在$\bar{M}$点的严重的弯曲，这个区域显示了明显的"幽灵化". 它解释了Dessau观测的在$\bar{M}$点附近的平坦的能带. 在Dessau的解释中归之为跨越费米面的M—X间强度的陡峭下落，在安德森的图象中是出现在BZ的X点的空穴子谱中准

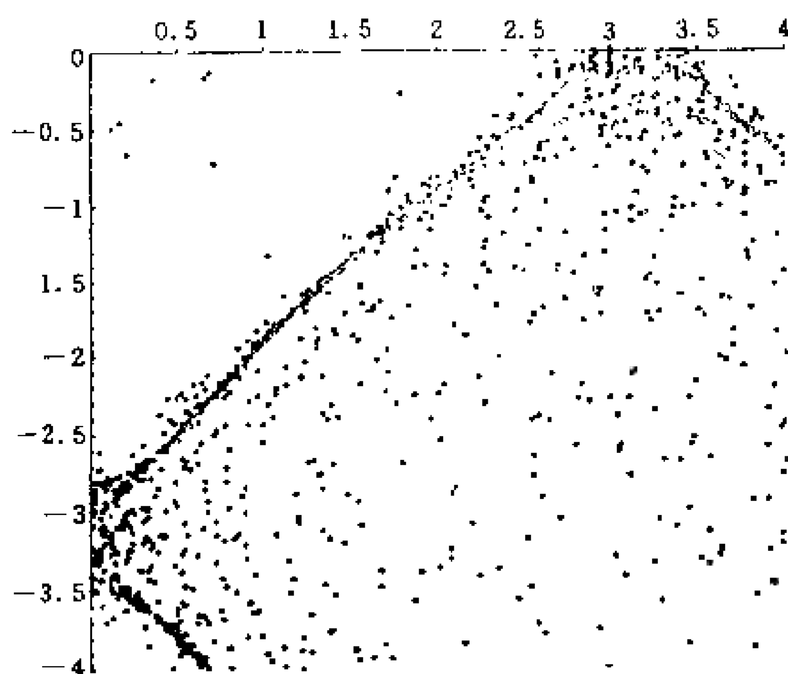


图5.17　安德森的RVB理论中Bi_{2212}费米面的随机点图[5.17]

范霍夫奇异性的结果. 需要更多的工作来识别不同的理论解释. 一个重要的实验应该是能肯定地证实在一个谱中两个 CuO_2 带的每一个都清晰地存在. 按照安德森的意见,这种情况是不存在的."不存在"上述情况,是对安德森理论核心即二维禁闭的最有力的支持. Dessau 等人感到他们尚没有确定地观测到这两个分开着的能带,可能是由于偏振函数的选择定则的强效应导致的. 这个效应在图5.13和5.14中已有表现. 另外他们还指出,作为能量函数的准粒子峰的迅速展宽和弱化,是使两个峰表现为一个峰的原因. 对于近费米面的能带结构和费米面的进一步的更多的研究,比如各种偏振及各种光子能量的研究,对于回答上述的这个很基本的问题是很重要的. 相对于费米面的偏离计算而言,费米能附近的电子结构,实验与理论计算的偏离更大,见图5.15. 图5.5中显示的 CuO_2 能带,与实验能带相比有更大的色散和更大的能量分裂. 这些差别可能意味着决定重整化的关联效应在 M 点附近比 $\Gamma—X(Y)$ 方向上更大些,在 $\Gamma—X(Y)$ 方向上观测到的质量增强因子是2(相对于 LDA 计算结果). 事实上,关联效应是如此之强,以至于准粒子概念可能已不再适宜. 在费米能附近的 $\boldsymbol{k}$ 空间的一个很宽的区域,存在有很平坦的能带,被认为是非费米液体行为的标志. Dessau 数据中的另一个重要信息是 $N(E_F)$,即费米能级处的态密度. 这个信息可以获得,是因为在整个 BZ 上有较清晰的色散关系. 从准粒子峰的色散关系(并忽略背景),估算 $N(E_F)$是这样进行的: 图5.14(a)中的加条圆圈近似占据了 BZ 的20%,并且能带取在±40 meV 的范围内. 给出的这个区域中 $N(E_F)$的平均值为每个铜离子5 eV^{-1}. 这个值是相当大的. LDA 计算值为每铜离子1~2 eV^{-1}. 其他的实验给出的结果也是较大的,如:磁化率测量给出的是7,热力学测量给出的是5.8. 与此相矛盾的是,人们通常预期,在高温超导体中应是低载流子浓度,如从高电阻率、霍耳系数及化学分析推导而得的. 这个表观的歧离,主要是因为平坦能带的低电子迁移率导致的,从而对电阻率及霍耳系数没有明显的贡献(注

意，两个费米面片，也会导致霍耳系数的相消效应. 另外，随温度变化是和费米面的弯曲有关，也是一个原因)[5.18]. 近来由于分辨率的进一步改进，光电子谱线形分析又给出了关于两种元激发的有价值的结果. 也是在 $\overline{M}$ 点附近，有另一种集体激发[5.19].

5.2.2 $Bi_2Sr_{1.9}Pr_{0.1}CuO_{6+\delta}$的结果

Ratner 等人[5.20]和 King 等人[5.21]在掺 Pr 的 Bi_{2201}（$T_c=10K$）单晶上取到了高分辨光电子谱的数据，它是 Bi 系家族中具有单 CuO_2平面的系统. 它具有许多 Bi_{2212}系统的优点，如 BiO 平面间的弱耦合使得易于解理出高质量的解理面. 掺入 Pr 是为了帮助稳定晶体结构. 共振光电子谱实验指明 Pr4f 态并未扩展到费米能附近，估计它们在电性上是不重要的这是与它的置换位置(Sr)相一致的.

图5.18示出沿 Γ—X 方向和沿 Γ—$\overline{M}$ 方向的数据，光子能量为21.2eV[5.21]. 基本行为相似于 Dessau 的 Bi_{2212}结果. 沿 Γ—X 有清晰的费米面跨越，在 $\overline{M}$ 点附近近费米能处有很平坦的能带.

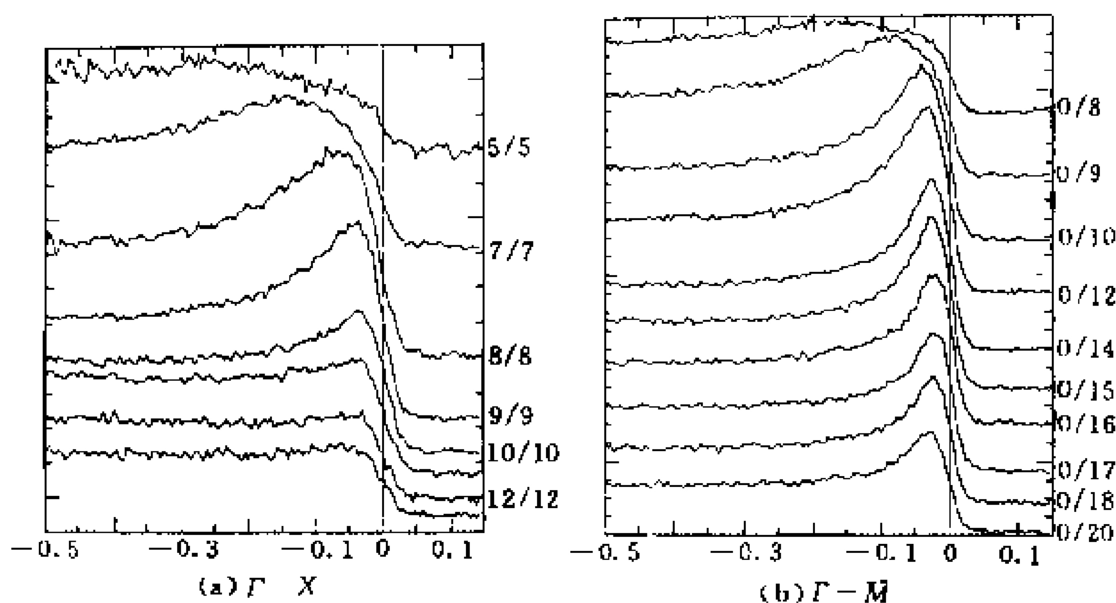


图5.18　Bi_{2201}单晶(a)沿 Γ—X 和(b)沿 Γ—$\overline{M}$ 的数据

King 等人也取了全BZ的数据，他们确定的数据点示于图5.19中.

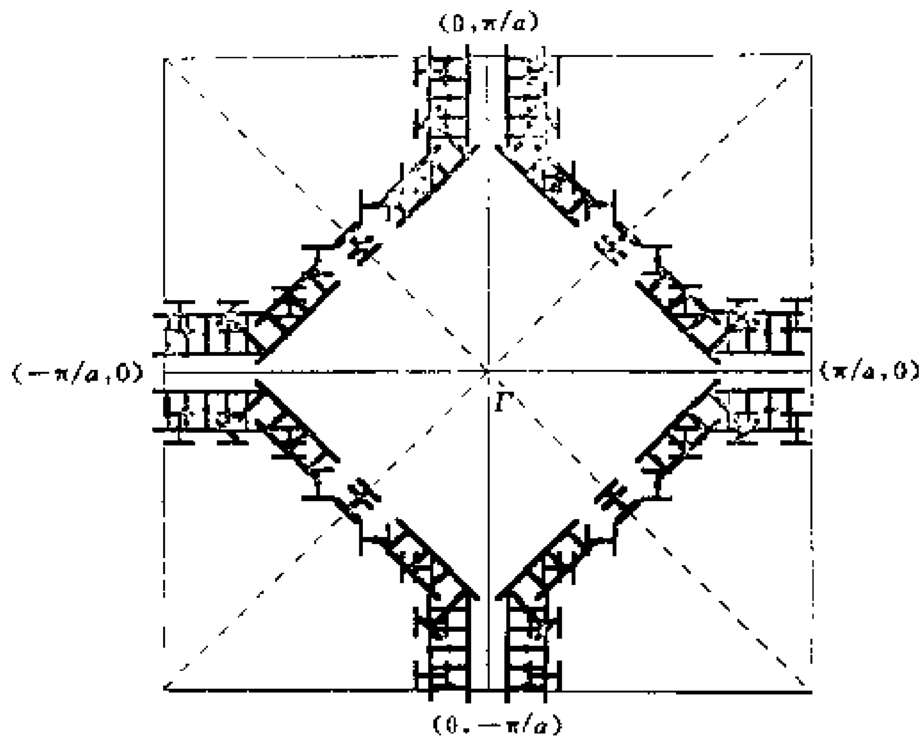


图5.19　Bi_{2201}的测量费米面[5.21]

仅能看到一片费米面，这是因为每单胞仅一个 CuO_2平面. 费米面很接近 $\bar{M}$ 点(π/a, 0)与图5.18(b)中显示的相一致，即在 $\bar{M}$ 点附近的态很接近费米能，在 $\bar{M}$ 点附近也没有见到 BiO 包. 最后，费米面的很平的部分，表明有很强的蜂巢状(Nesting). King 等人沿高对称方向的 E-$\boldsymbol{k}$ 关系，示于图5.20中. 清晰可见 $\bar{M}$ 点近费米能的平坦的能带. 由于这些样品的 T_c 较低，这些数据不支持将平坦能带或范霍夫奇异性与高 T_c 相对应的想法.

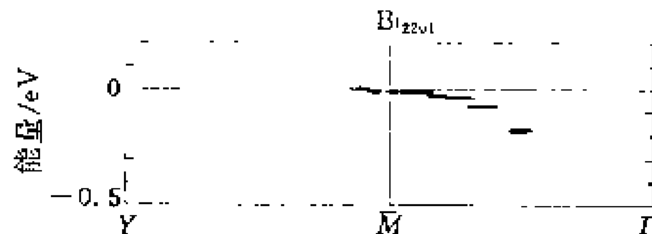


图5.20　Bi_{2201}沿高对称方向的 E-$\boldsymbol{k}$ 关系[5.21]

5.2.3 $YBa_2Cu_3O_7$和$YBa_2Cu_4O_8$的结果

虽然对于Y_{1237}($YBa_2Cu_3O_7$)和Y_{1248}($YBa_2Cu_4O_8$)的光电子谱研究已作出了更多的努力,但比起Bi_{2212}来说，这些化合物的结果仍十分令人迷惑不解. 大部分原因归为它们没有自然解理面，因而分辨表面和体特征更加困难. 如图5.21所示,Y_{1237}有不同的解理面,有六种可能的表面,每个解理面的对称性是不同的. 还有,可能有某种表面重构,解理后出现的各种类型表面的混合也是很大的. 许多研究专门确定解理面,但是结论很不相同,其根源主要是由结构特征决定的. Y 系的结构的两种结构单元是：CuO_2-Y-CuO_2 和 BaO-CuO-BaO，其间的间隔是 0.23 nm,此键是最长的Cu-O键,大部分Cu-O键是0.19 nm 有人认为解理最可能出现在这个长键处. 高分辨电子显微镜,俄歇谱及芯能级光电子谱支持这个结论. 还有别的意见,如光电子谱的偏振研究,STM 和低能离子散射谱支持解理出现在 BaO-CuO 界面;也有人发现偶然出现在 Y-CuO_2界面,并且 Y 原子近似相等地分配给两个解理开的表面上,形成C(2×2)超结构. 上述的问题是十分重要的,因为光电子谱对表面十分敏感. 如果表面发生重构或有悬挂键,那么光电子谱可能实际上并不能告诉我们关于体电子结构的任何信息. 这个问题与超导能隙尚未在$YBa_2Cu_3O_7$中成功地观察到有关(除了偶然在 Y-CuO_2解理的样品上观察到了外). 在讨论能隙有关问题时,须记住：表面可能是有问题的. 铜氧化物超导体最初的角分辨光电子

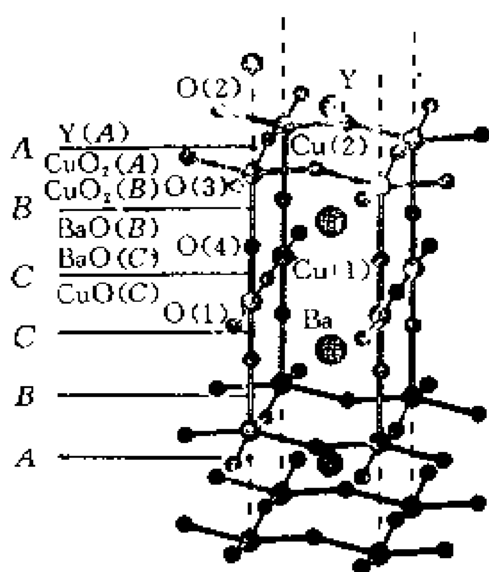


图5.21 Y_{1237}六个可能的不同的解理面

谱实际上是在 Y_{1237}单晶室温解理样品上作出的. 没有发现可分辨的近费米能的峰. 现在已知道是样品表面问题造成的. 后来,Campuzano 等人较早的角分辨光电子谱实验是在孪晶样品上在很低温度下解理而获得结果的. 他们从原始数据,猜想并作出结论:实验的费米面基本上是能带计算给出的费米面[5.23]. 第一个无孪晶 Y_{1237}的 ARPES 的详尽的研究是 Tobin 等人[5.22]给出的. 原始生长的 Y 单晶通常存在90°的孪晶结构,***a***,***b*** 方向无法分辨. 这些单晶可以再处理成为无孪晶的,只要沿一个方向加压,同时在氧流中淬火. 使用无孪晶样品的优点是人们可以分辨出来自 CuO_2平面和 CuO 链的贡献. 有孪晶样品也可以获得许多重要信息,特别是随掺杂而变化的信息. 首先讨论宽价带的整体特征.

图5.22[5.22]给出了 Tobin 的 ARPES 谱,取自 BZ 的不同部分. 可以清晰地看到在 ***k*** 空间的不同部分,谱变化很大. 而且,它们对于光子能量及偏振十分敏感. Tobin 将这种依赖光子能量的明显变化归因于光发射的终态效应,并指出令人感兴趣的一点,即近费米能的态随光子能量的强度调制与1eV 处的峰不是同相位的. 1eV 峰在光子能量为

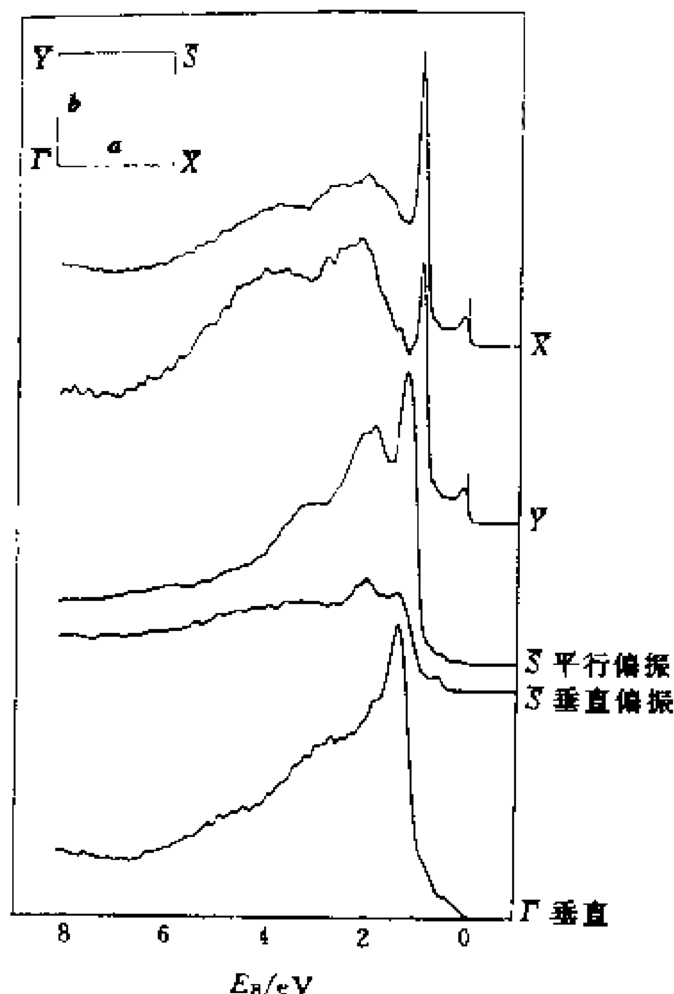


图5.22 无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$样品的价带

28eV 和74eV 达到其最大强度. 同时,近费米能的峰在17eV 和28eV 光子能量达到最大强度. 最令人吃惊和可疑的问题,是在近1eV 处出现的峰很强且很尖锐.

图5.23给出 Tobin 的实验结果,显示了近 $\bar{S}$ 和 $\bar{S}$ 点处这个峰的细节. 从图中可见1eV 峰的色散,由图中的九条曲线表示的,它们对 $\bar{S}$ 点是对称的,反应了典型的临界点行为. 而且,每条曲线至少有两个峰,在 $\bar{S}$ 点成为一个峰. 这些峰色散很明显. 然而,这个行为没有在 X 点附近看到(见图5.23(b)),而看到的是一个锐峰从背景中长出来. 并且向低束缚能方向色散近 X 点的色散量是很小的.

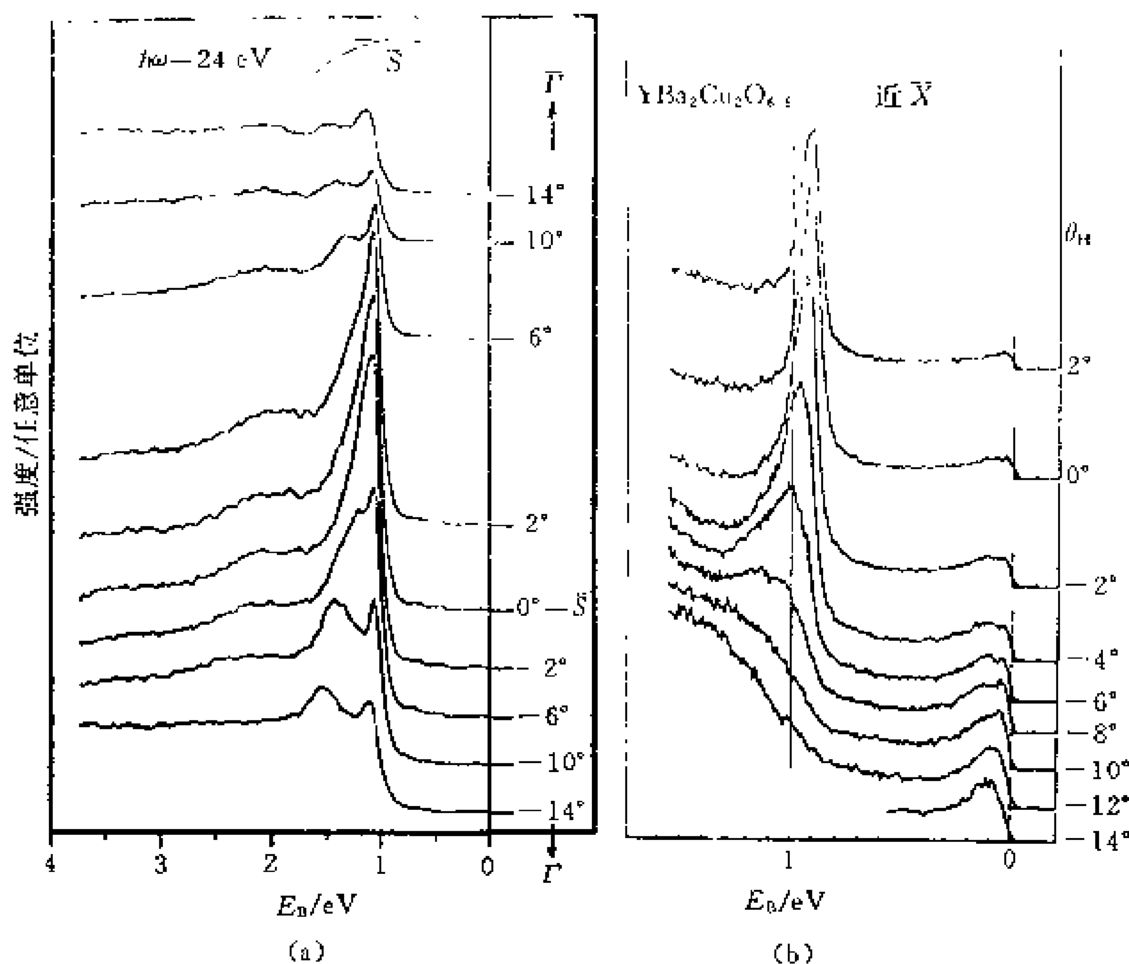


图5.23 无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$样品的谱数据[5.22]显示出－1 eV 峰的色散(a)近 S 点(b)近 X 点

图5.24[5.22]给出了实验确定的近 $X(Y)$点的色散关系. 这个锐峰在孪晶样品中亦观测到了. 它的源仍不清楚. Tobin 认为这个峰

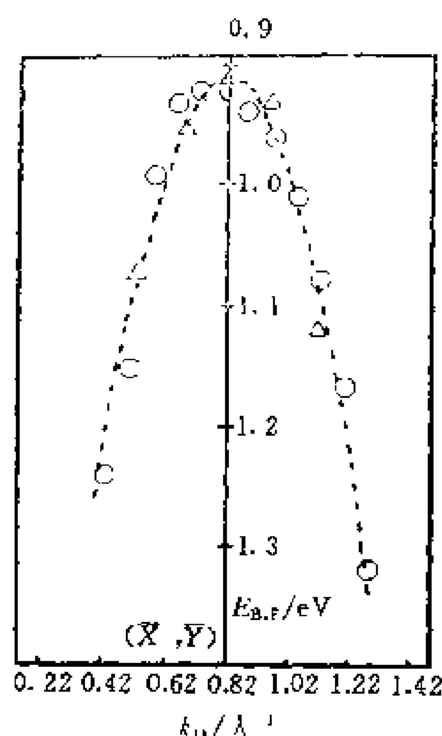


图5.24 无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$样品的 −1 eV 峰的近 X 点的色散. ○对应入射光子能量为24 eV, △对应入射光子能量为74 eV

是伴随着 CuO_2有关的态. 在无孪晶样品上, X, Y 点有差不多的强度, 表明它不可能是与链相关的. 他们还发现, 这个峰还显示了在近 $X(Y)$点处明显的 Cu 共振. 偏离这个高度对称点就没有了这种共振, 说明这个峰在近 $X(Y)$点有相当大的 Cu 成分. Liu 等人[5.24]也认为 −1 eV 峰是本征的, 这个峰的强度是样品质量的标志. 因为缺氧的样品及真空时效处理的样品, 这个峰明显地减少. 另一方面, 有人认为 −1 eV 峰只是表面态, 因为对表面污染很灵敏, 以及基本上没有 k_z 色散[5.25]. Schroeder 等人[5.26]发现在某种解理面上, −1 eV 峰明显减少甚至不存在, 并注意到了 −1 eV 峰的强度与近费米能处的峰反向关联.

图5.25给出了两个不同样品上的上述行为. 样品1是很反常的

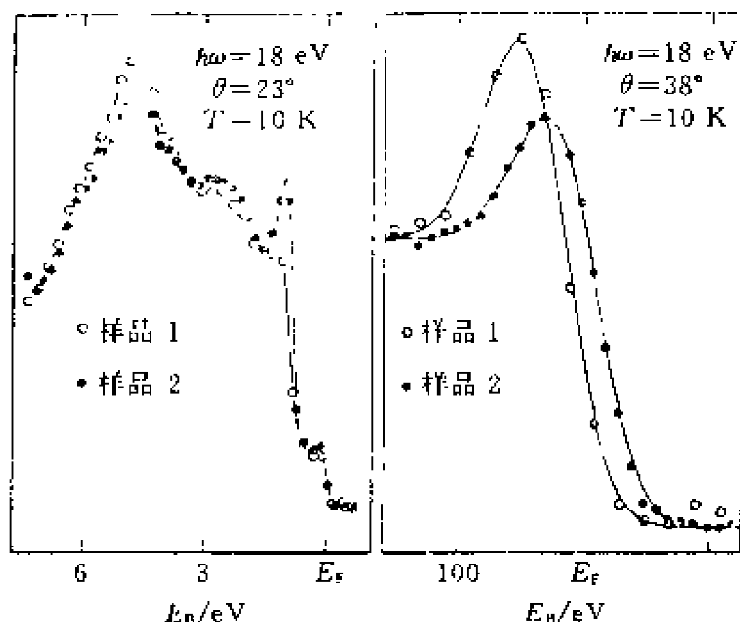


图5.25　两个 $YBa_2Cu_3O_7$ 样品的光电子谱. 左图是完全价带，右图是近费米能的谱. 没有强的 −1 eV 峰. 在近费米能处的峰权重较大[5.26]

（它是12次实验中的仅有的一例）. 在这个样品上，没有强的 −1 eV 峰，并且这个样品比 Schroeder 其他典型样品有更强的近费米能的峰. 这是超导能隙的标志. 这是一个十分困难和复杂的问题，尚需更多的工作，特别要研究解理后留下的表面的特征. 如图5.26所示，−1 eV 峰在 Y_{1248} 样品上也观察到了. 考虑到 Y_{1248} 与 Y_{1237} 晶体结构的不同，对于理解它们的解理特性是重要的.

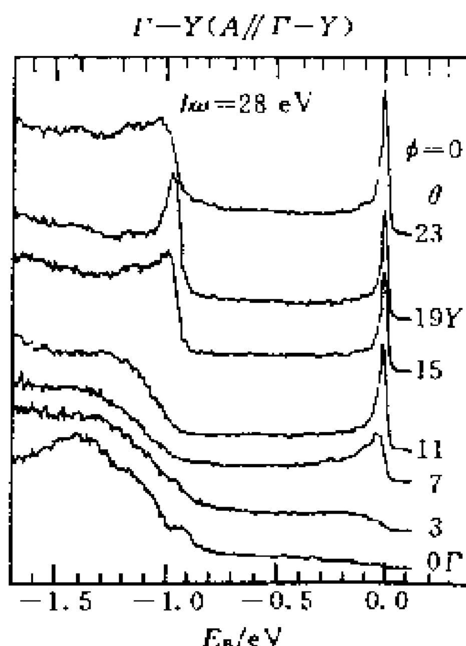


图5.26　Y_{1248}的谱及 −1 eV 峰[5.27]

图 5. 27 给出五组数据是

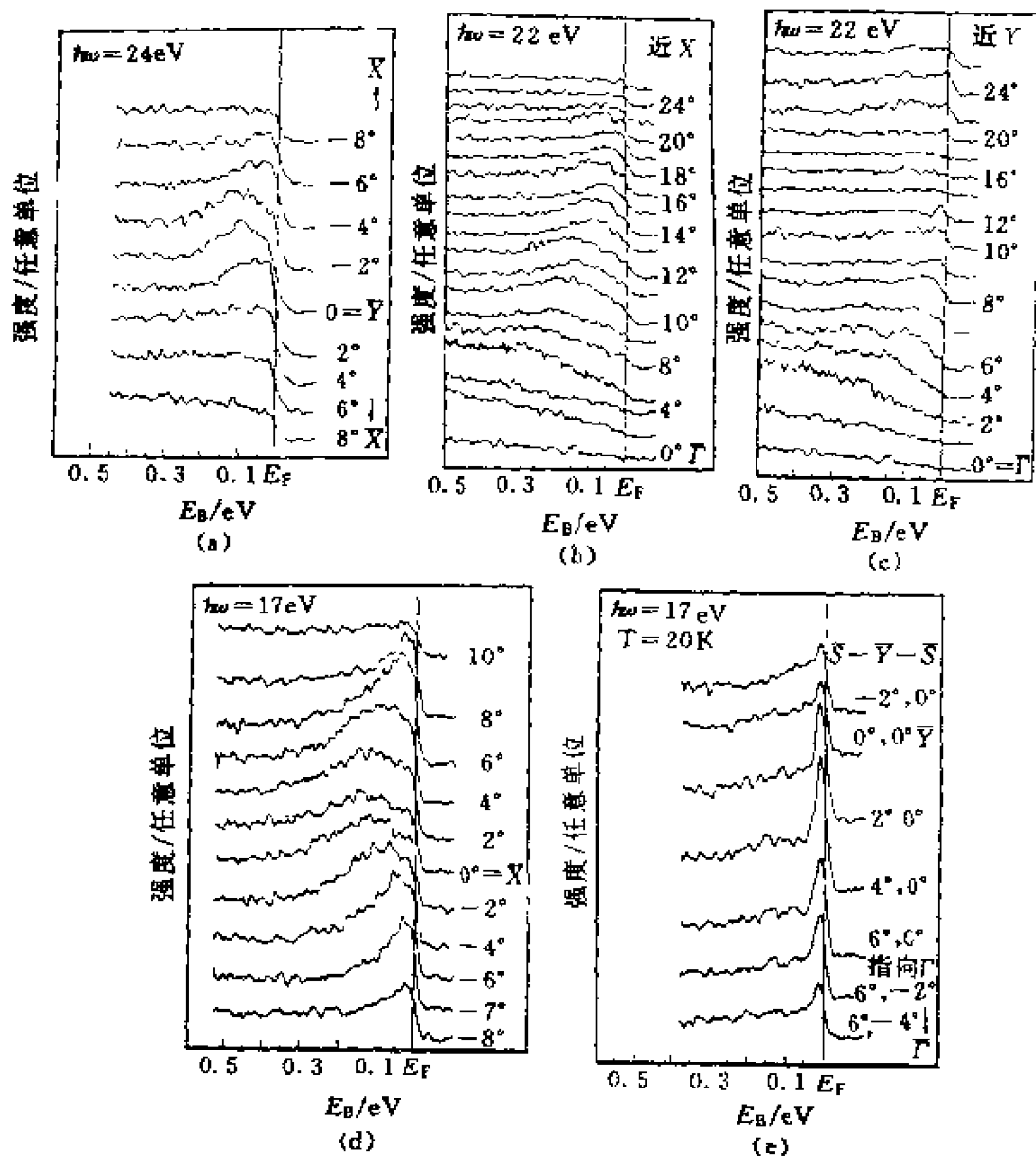


图5.27 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$的五组数据[5.22]，(a)～(e)分别对应图5.28中的路径(i)～(v)

Tobin 用来确定无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$单晶费米能跨越的数据. 每组数据的位置在图5.28中用一些线来指示，采用的是扩展 BZ 方案. 图5.28中数据(i)～(v)对应图5.27(a)～(e)的数据. 跨越位置在图5.28(a)中用圆圈表示. 圆圈大小表示测量系统的分辨率. 在

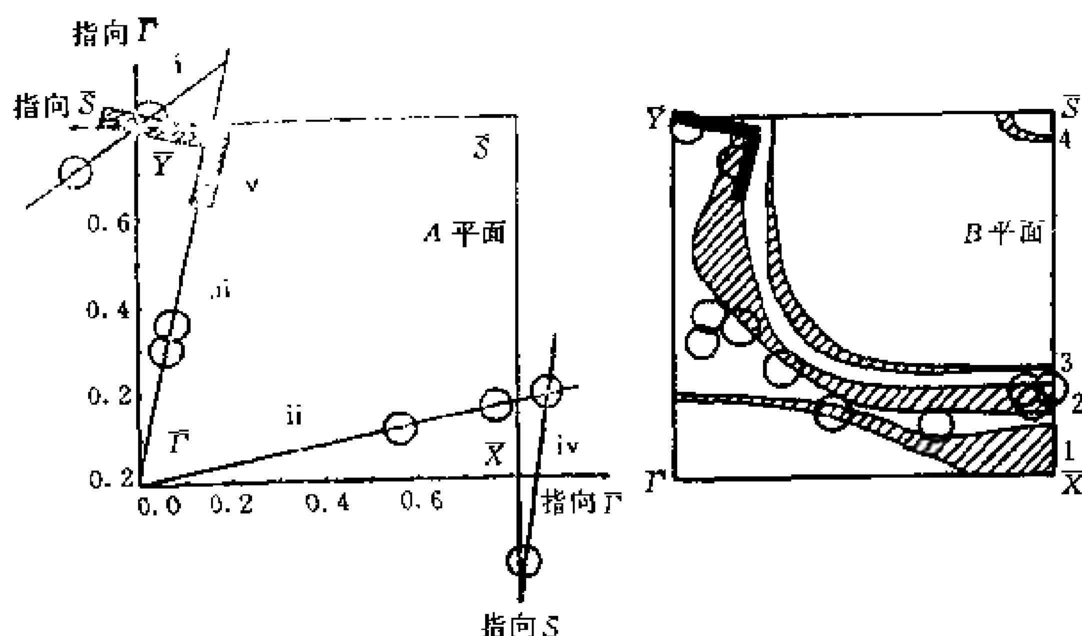


图5.28 (a) Tobin[5.42]数据在 BZ 中的位置,用线表示路径,圆圈表示费米面跨越;(b) 费米面跨越位置折叠进入约化 BZ,并与能带理论计算结果[5.6]比较

5.27中有时用 * 表示跨越位置.有些跨越是十分模棱两可的,如5.27(b)(c)中 * 所指示的位置.目前尚无法解释.Tobin 的数据最明显的方面或许应是在近 Y 点处,光子能量为17 eV 时,有很锐的峰可参见5.27(e).数据显示很近费米能时的很锐的峰结构,和近 -0.1 eV处的一个更宽的峰.这个锐峰在近费米能处有40 meV 的完全半宽度,主要是由仪器的分辨率(30 meV)确定的.近 X 点的数据,示于5.27(d)中的很不相同,看不到锐峰.Tobin 将其归因于两个方向在结晶学上的不对称性,及它们中一个是平行于 CuO 链的,另一个是垂直于 CuO 链的.综合分析价带及 Ba4d 芯能级结果,Tobin 认为在 Y 点附近近费米能的峰是伴随着 CuO 链的.这与其他人的看法不同,其他的看法包括 CuO_2平面或表面态相关.这个问题仍未最后确定.图5.28(b)给出了实验与理论计算的比较,实验跨越点采用约化 BZ 方案,理论计算是 Pickett 给出的,k_z

色散的影响已计入. 十分清楚，与 Bi_{2212}的结果相似，实验数据基本上是能带理论给出的费米面. 但是请注意，这里数据点不多，跨越点的不确定度也很大. 关于费米面的更多的信息，是在孪晶样品上得到的. Liu 等人[5.24]在 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$样品上给出了十分详细的费米面. 图5.29是光子能量为21.2 eV，两个高对称方向的结果. 这个测量是在20 K 的超导态下测量的，和 Tobin 的测量一样，也未观察到清晰的超导能隙. Liu 认为可以从中给出费米面的信息. 图5.29(a)中数据是沿 Γ—S 方向的，有一个清晰的色散的峰和好的跨越. 在初级近似下这个数据与 Olson 和 Dessau 的 Bi_{2212}沿等价对称方向 Γ—X 方向的数据很相似. 然而，Liu 认为在他的数据中可以观测到两个跨越，一个在7/7附近，一个在9/9附近，在内插图中用暗影圆圈表示，第二个跨越点是清晰的. 第一个跨越点是可疑的，因为不清楚这个"隆起"是否是由于附加能带造成的. 如 Liu 在讨论中也指出，是否仅只是简单地由于一个很宽的峰被费米函数截断造成的. 基于很相似的数据，Mante 等人[5.28]报道了沿 Γ—S 方向仅仅一个跨越. 沿着 Γ—$X(Y)$方向，在近9°处有一个峰开始出现，有不大的色散，而后在15°附近出现费米面跨越. 然而，请注意，在 BZ 这个区域的光电子谱对光子能量很敏感，用不同的光子能量，给出定性不同的结果. 除了取高对称方向的结果(见图5.29)，Liu 还取了几乎全 BZ 的谱，如图5.30所示(光子能量为21.2 eV)[5.24].

他们用来确定费米面跨越的判据是，无论何处均有:(1) 近费米能级的峰，(2) 尖锐陡峭的费米边截断. 实验确定的费米面见图5.31. 圆圈表示实验数据点，曲线表示 Pickett 理论计算的结果. 实验与理论计算之间有部分地符合. 一方面可以看出来自 CuO_2平面的费米面(标以②及③)实验和理论符合的很好. 另一方面，作者注意到未能看到链驱动的费米面，特别是标有④的能带，虽然作者特别小心地搜索过. 这个结果与 Campuzano 等人较早的报道很不相同. Campuzano 断言能看到链费米面④[5.23]. 从 $YBa_2Cu_3O_{6.8}$样品，

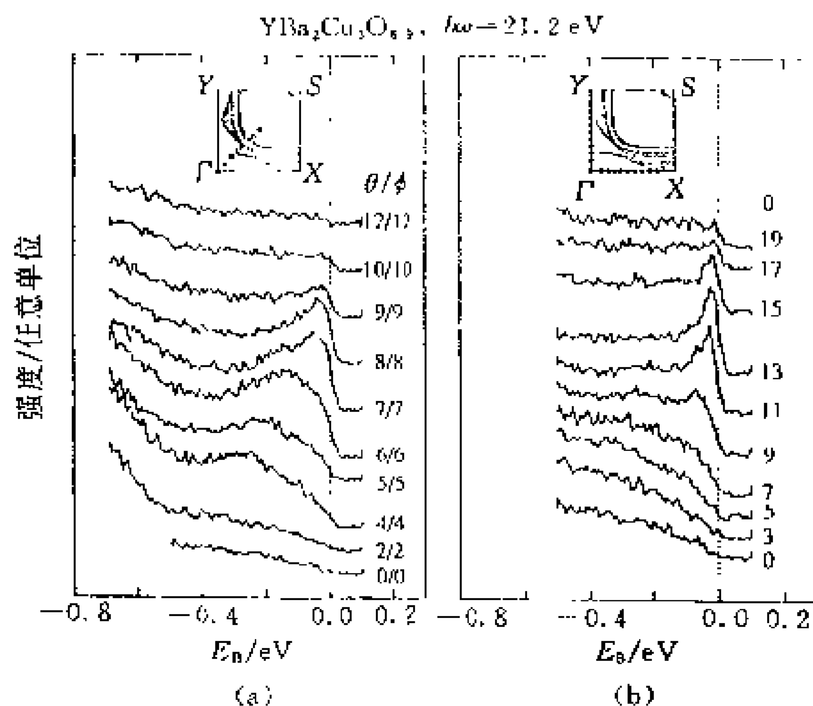


图5.29　$YBa_2Cu_3O_{6.9}$孪晶样品的 ARPES 数据[5,24]

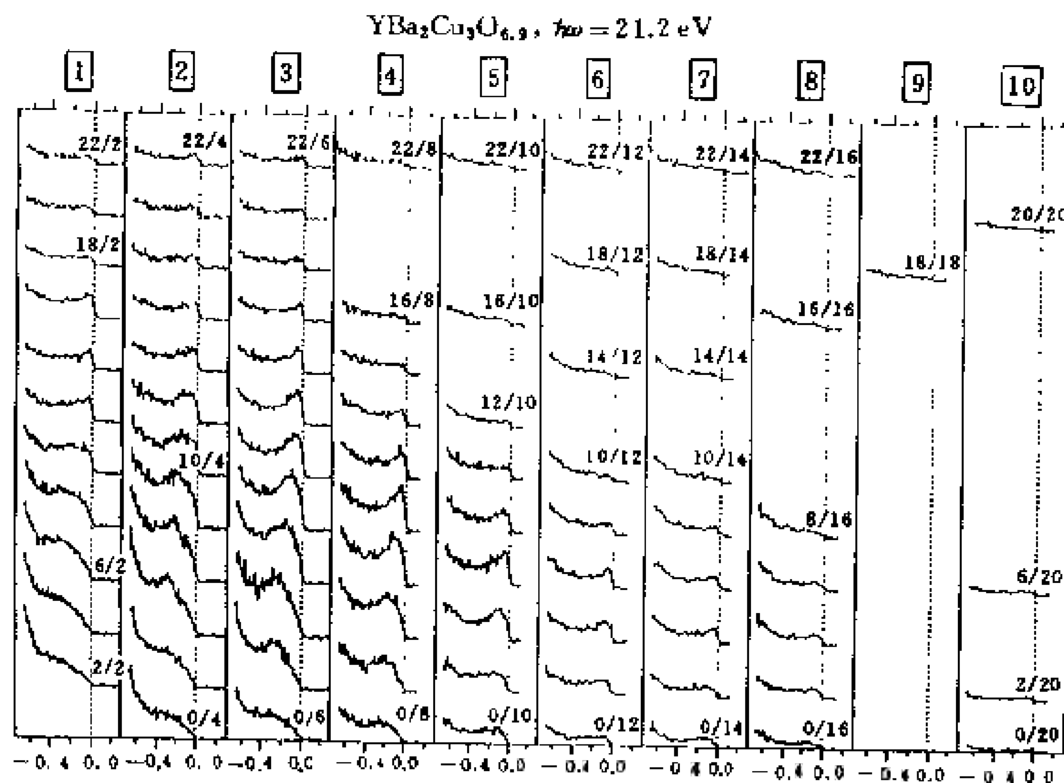


图5.30　$YBa_2Cu_3O_{6.9}$全 BZ 的 ARPES 数据

Mante也报道不存在链驱动的费米面④[5.29]. Liu 还发现实验带③的有效质量是计算带质量的两倍，与 Bi_{2212}的结果一致. 虽然②和③带，实验与理论间的符合，看起来给人很深的印象，但是应该注意，Liu 用来确定跨越费米面的判据与 Z. X. Shen 使用的判据（见5.1.4节）很不相同. 在能带色散较大的区域，判据基本上是相同的. 另一方面，如果能带很平，判据很不相同. Shen 使用他们的判据，使用 Liu 和 Gofron[5.30]的数据，结果示于图5.32中. 误差条表示跨越的位置，包围误差条的阴影区表示费米面跨越的可能存在的位置. Y 点附近阴影区很大的原因是能带很平（色散很小），很难精确定出跨越位置. 还有，这些峰对光子能量的依赖也是很复杂的，使得精确地确定跨越点更困难. 虽然图5.32的结果与图5.31的结果很一致，理论与实验间的符合不再是那样确定. 另外，这个图表观上给出了 P 型超导体费米面的普遍的形状：以 $S(\pi,\pi)$为中心的费米面片和以 $Y(\pi,0)$为中心近费米能的很平坦的宽的能带区域. Gofron 等人对近费米能，Y 点附近，各种光子能量的高分辨研究示于图5.33和5.34中.

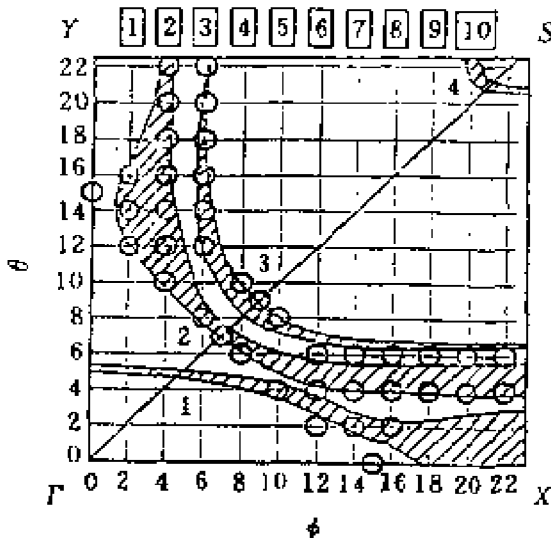


图5.31 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$实验确定的费米面，并与计算比较[5.24,5.6]

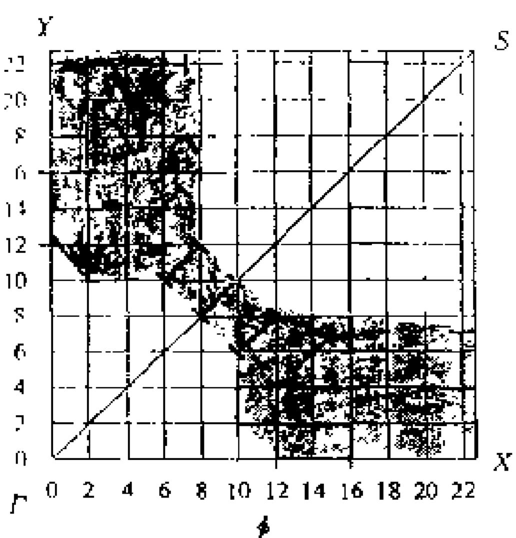


图5.32 对实验确定的费米面的重新解释，误差条示出跨越点，阴影区表示费米面跨越可能存在的位置

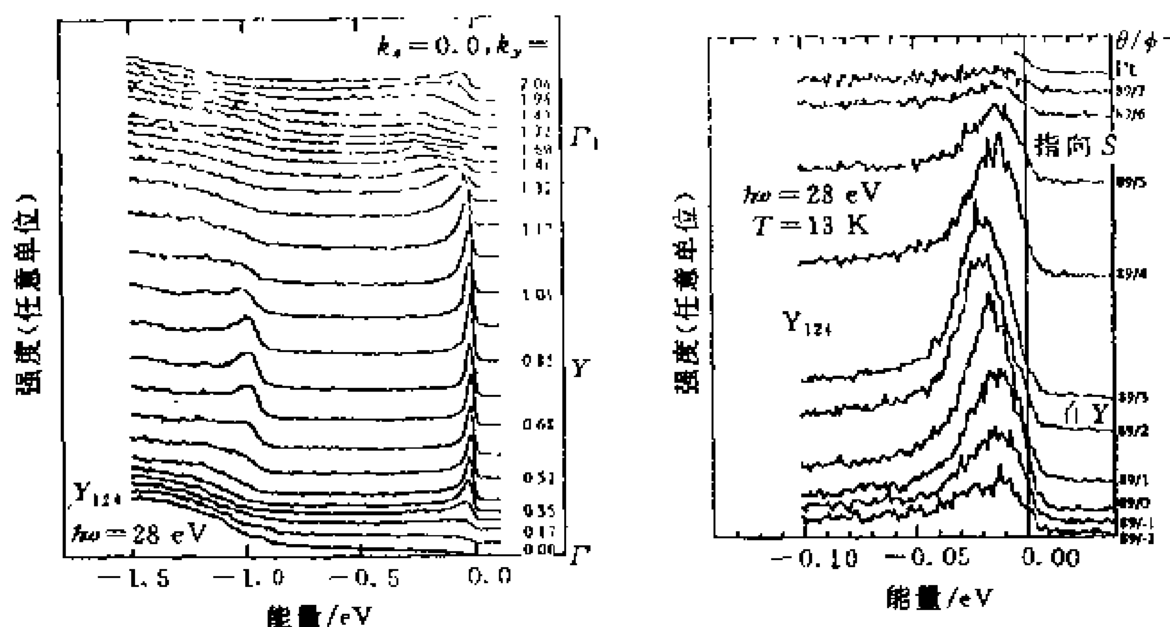


图5.33 沿 Γ—Y 方向 $Y_{12,8}$的近费米能峰[5.30]

图5.33给出的是 Y_{1248}样品,光子能量为28 eV的结果. 这个光子能量强化了近费米能的峰. 图5.33(a)给出 Γ—Y 方向的行为,(b)给出 Y—S 间的行为. 图5.34给出 E-k 关系,也是沿 Γ—Y 和 Y—S 高对称方向的. 小棱形表示 Y_{1248}样品在28 eV 的数据;小方块是 Y_{1237}在17 eV 的数据. 可以看出在 Y 点的鞍点行为. 由于沿 Γ—Y 方向如此小的色散,这不是常规的鞍点,而是更扩展的鞍点. 可以预期,鞍点的扩展特性,定性地改变态密度中发散的特性. Y_{1237}和 Y_{1248}数据的主要不同是 Y_{1237}的鞍点更近费米能(在费米能以下约10 meV),Y_{1248}是19 meV.

把平带问题暂放一边,还有几点要提起注意. $X(Y)$点近费米能的鞍点行为,在 Y_{1237}和 Y_{1248}中分别在光子能量为17 eV 和28 eV 时最清晰. 也有其他的证据(光子能量为21.2 eV)表明$X(Y)$点的能带是与链相关的. 首先是 Tobin 发现这个带在无孪晶样品中,X 和 Y 点行为很不相同. 其次,$X(Y)$处21.2 eV 记录下的能带更灵敏于氧的含量. 这意味着这个带可能是与链相关的. 但是在28 eV

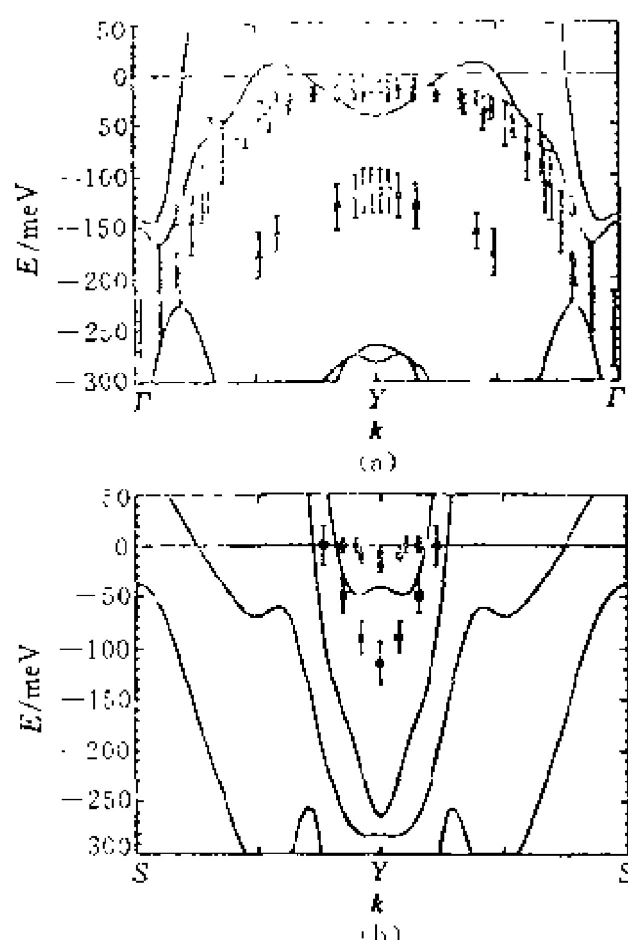


图5.34 沿 Γ—Y 方向的 E-k 关系[5.30]

记录的数据表现不同的行为. 它们对氧含量是不敏感的. 相似的峰也在 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$和 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$样品中观察到. 而且沿 Γ—Y 的能带总是在费米能以下,而21.2 eV 的数据清晰地指明有跨越. 为什么似乎有两个带?其中之一是表面态吗?都有待进一步研究.

从上面关于 Y_{1237}和 Y_{1248}费米面绘制的讨论,可以看出实验费米面的有一些方面与计算费米面基本相同,一般形状是以 $S(\pi,\pi)$为中心的圆化了的方形费米面. 然而,在实验和计算之间关于链能带也有明显的不同. 为什么 ARPES 实验尚未观察到这个链能带,仍是不清楚的. 这与 Bi_{2212}中的情形是很一致的,既有相同的一面也有明显不同的一面. 实际上,实验与理论费米面符合的程度是十分令人吃惊的. 对于 Y_{1237}实验通常是对于单晶样品,氧含量为 $O_{6.9}$

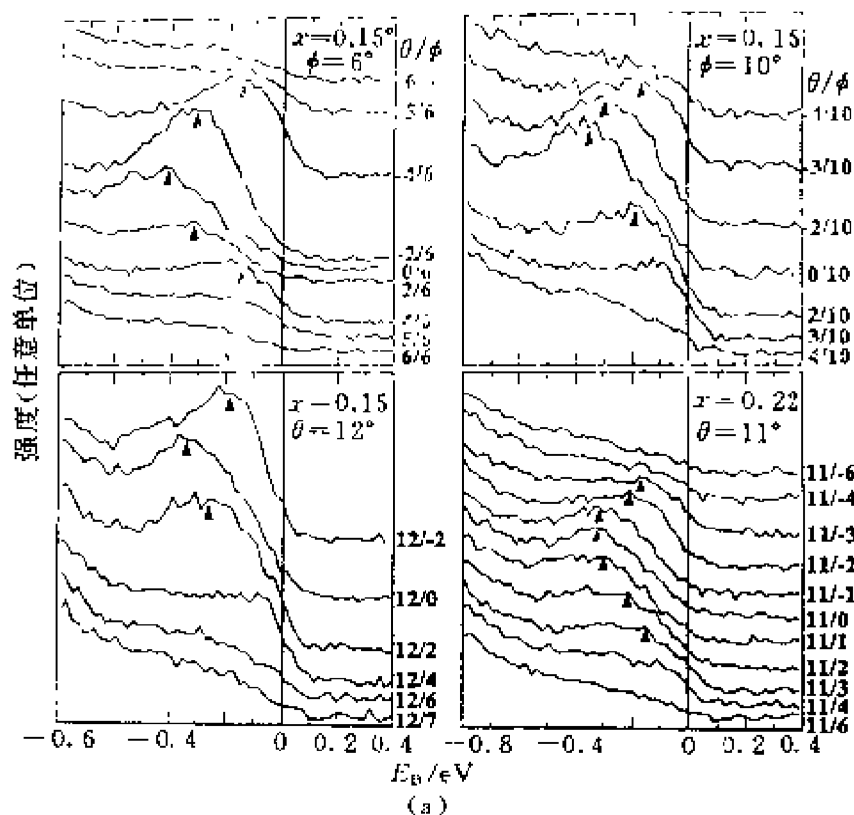
或更低.理论计算是对O_7的理想晶体计算的.因为氧含量对于这个系统的电子结构是极端重要的,因而自然应该出现某些差别.比起Bi_{2212}还更复杂些,是因为有解理面的不确定问题.Bi_{2212}晶体解理在两个近邻弱范德瓦耳斯耦合的 BiO 平面间发生,然而,在Y_{1237}中就有可能有很强的键被打破.以至于可以预期一定会有表面重构和其他的表面现象发生.YBCO 中的一些峰有可能是与表面态相关的.如此的表面反应定会产生电子结构的畸变.最后一个令人迷惑的问题是,Y_{1247}和 Y_{1248}实验数据一般来说与原来的企图,已失去了逻辑的联系.例如,超导样品($T_c=90$ K)在20 K 收集数据,光电子谱探测的结果却是不超导的.但又为什么获得的费米面与计算的费米面有如此多的相似方面?这是目前仍未解决的问题.

5.2.4 N 型超导体的结果

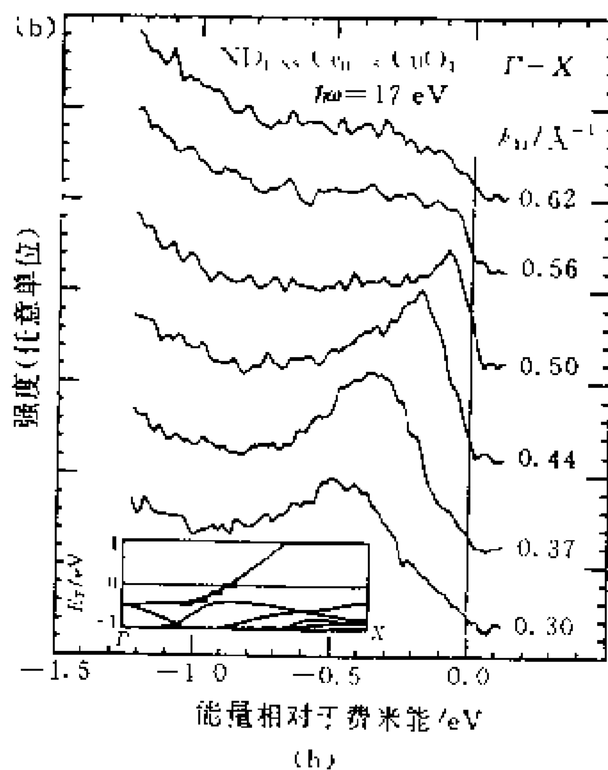
与 P 型超导体相比较,N 型超导体的 ARPES 研究就少的多了.$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$(NCCO)样品近费米能的色散的成功观测打开了一个新的窗口.它们结构简单,可以进行不同水平的掺杂,且仅有一个 CuO_2平面,是研究 CuO_2平面的最理想的对象.它们有许多不很反常的物理性质,例如 T_c 并不很高;电阻率随温度变化是T^2关系,而不是线性的 T 依赖;超导隙各向同性;等等.将 N 和 P 型作对照对于理解电子结构与物理性质的关系是特别有用的.

图5.35给出 King 等人[5.31]和 R.O.安德森等人[5.32]在NCCO样品上近费米能的 ARPES 数据.King 等人提供的数据是 $x=0.15$的超导样品及 $x=0.22$的过掺杂样品.使用了稍高的光子能量(70 eV),因为近费米能的态的权重有增强.也有负面影响,即能量和动量分辨率下降.

对照图5.36中的网格表示 θ/ϕ 与二维 BZ 中点的位置之间的关系,图5.35(a)中 θ,ϕ 分别为常数的扫描,显示了对于 Γ—G_1—Z 线的晶体对称性.观测到这个对称性是样品取向的"内部检验".数



(a)



(b)

图5.35 (a) NCCO样品 $x=0.15$(超导体)$x=0.22$(过掺杂金属)近费米能的ARPES数据[5.31]；(b) NCCO样品 $x=0.15$的ARPES数据[5.32]

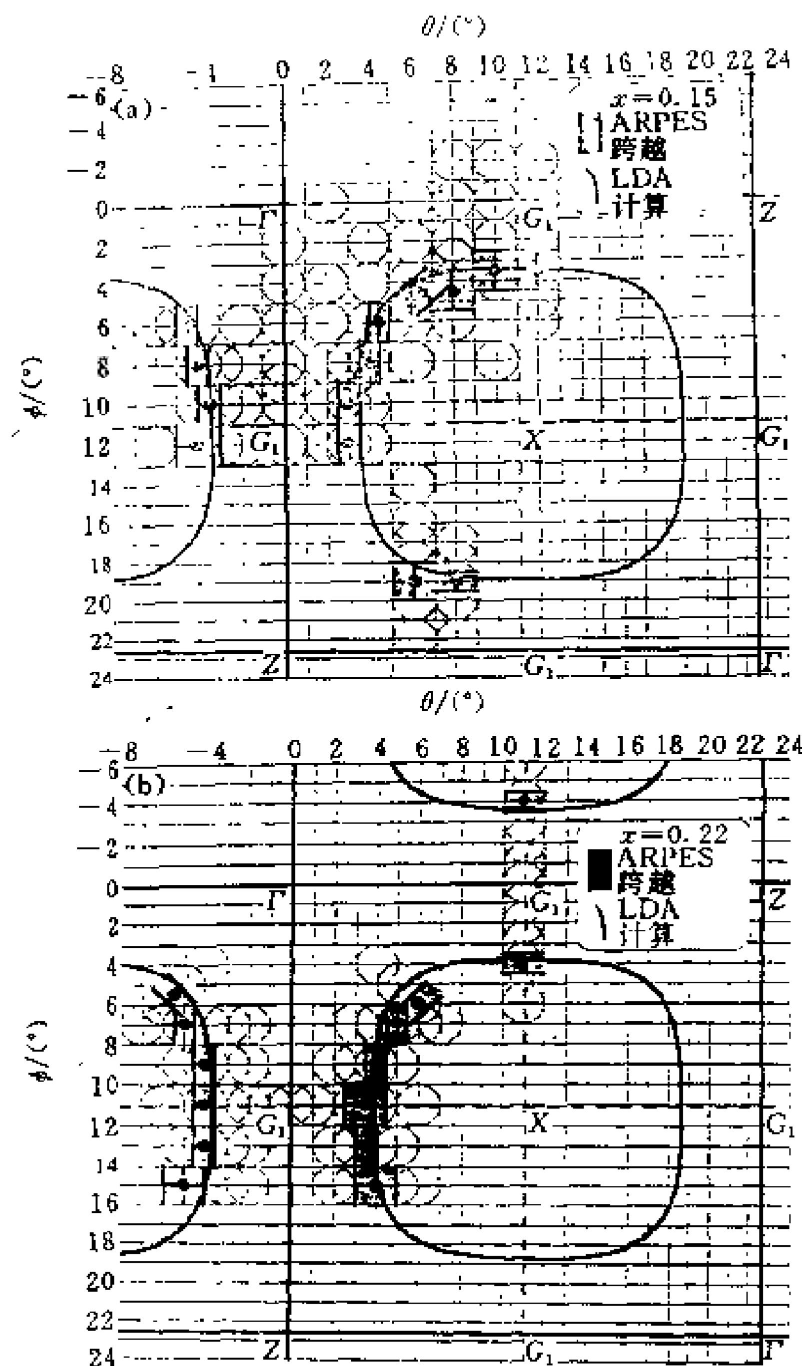


图5.36　NCCO实验费米面与LDA计算结果的比较[5.31]

据的可重现性及简并度，使人们对数据增加了信心．然而，光电子谱的强度没有表现出这个对称性．它是由于相对于样品表面和入射光方向的不同发射角的矩阵元效应．近费米能的峰，比Y，Bi中

的更宽.未发现峰的宽度与光子能量有关.图5.36给出了超导样品及过掺杂金属样品实验确定的费米面,和计算的费米面.实线表示计算费米面,线宽包含了 k_z 抹平效应.实验费米面标有误差,误差条的取向沿着 BZ 中费米面片峰跨越的方向.圈的大小表示谱仪的角分辨率($\pm1°$).两个研究组的结果符合得很好,且都与 LDA 计算符合得很好.

关于铜氧化物的许多理论模型是基于如下的假设:基本的物理学包含在 CuO_2平面的最近邻相互作用中.CuO_2半满填充的紧束缚计算[5.33],如果仅包含最近邻相互作用,给出方形费米面,沿 $\Gamma—X$ 方向有最佳蜂巢状(Nesting).如果包含进次近邻相互作用,费米面旋转45°,并且方形的角被圆化[5.34].测量的费米面与这后一情形一致.说明次近邻相互作用对于电子结构是十分重要的.仅包含最近邻相互作用的模型哈密顿量是不充分的.还有一个令人感兴趣的事实是测量的费米面是与 X 为中心的空穴包一致的.根据半经典理论,它包含着空穴荷电载流子.与这个预言不一致,超导样品($x=0.15$),有负的霍耳系数,是对应电子荷电载流子[5.35,5.36]过掺杂金属样品($x=0.20$)的霍耳系数变为正号.但是,King 的 ARPES 数据并未显示费米面形状有大的改变.这种大的改变应反映出空穴载流子变为电子载流子.另外,他们还发现增加 Ce 的掺杂量,费米面收缩.因而应该预期载流子浓度的减少.这是与电阻率及霍耳系数的测量相矛盾的,在这两种测量中,随 Ce 的掺杂增加,均减少,表示载流子密度的增强.尽管 LDA 计算预言 NCCO 费米面十分成功,King 等人发现,要描述费米能以下的电子结构存在困难.与 Bi_{2212}相似,计算的费米面与实验的吻合比近费米能处要好.图5.37比较了测量与计算(LDA)的能带结构,沿 $X—G—X$ 高对称方向,与单电子能带论不一致.对于两个样品,实验能带均窄化,比计算能带窄得多.沿 $X—G—X$ 方向,对于金属样品($x=0.22$)有一个2的因子.然而,沿 $\Gamma—X$ 方向 R.O.安德森发现色散关系与能带理论预言吻合得很好(见图5.35内插图).这

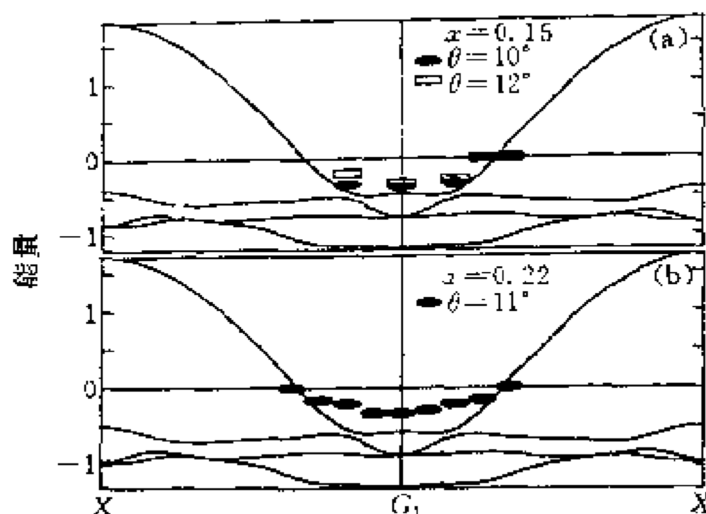


图5.37 实验的和理论的色散关系的比较[5.31]

与 Bi_{2212}中也相似，实验与理论能带色散的差在近(π,0)(即 M 和 G_1点)比沿 Γ—X 方向的大.

5.2.5 铜氧化物超导体不同家族的测绘费米面的比较

目前已有铜氧化物超导体家族的丰富而详细可靠的数据，提供给我们机会，对它们的电子结构和物理性质进行分析比较. 这里将主要注意费米面和近费米能的电子结构. 它们是由 CuO_2平面驱动的. 因为它们是最重要的也是共有的方面. 分析表明数据的许多共同的趋向，同时也揭示出一些惊人的差异. 特别是N型和P型超导体之间的差别. 似乎可以用一个十分自洽的图象，来理解许多P型超导体反常物理性质及N型更"正常"的物理性质.

图5.38中给出了 Bi_{2212}[5.11]，Bi_{2201}[5.71]，Y_{1237}[5.24,5.30]，Y_{1248}[5.31]和NCCO[5.11]样品上实验确定的 E-k 关系. 图中点线表示与 Bi_{2212}数据符合的简单的理论色散关系[5.11]. 为了比较，在各分图中都叠加上与Dessau的 Bi_{2212}数据相一致的理论 E-k 关系曲线. 从图中可以看出，这些材料的电子结构有许多共同点. 特别值得指出的是：(1) 有高度色散的能带，在(0,0)至(π/a,π/a)的近中点处跨越

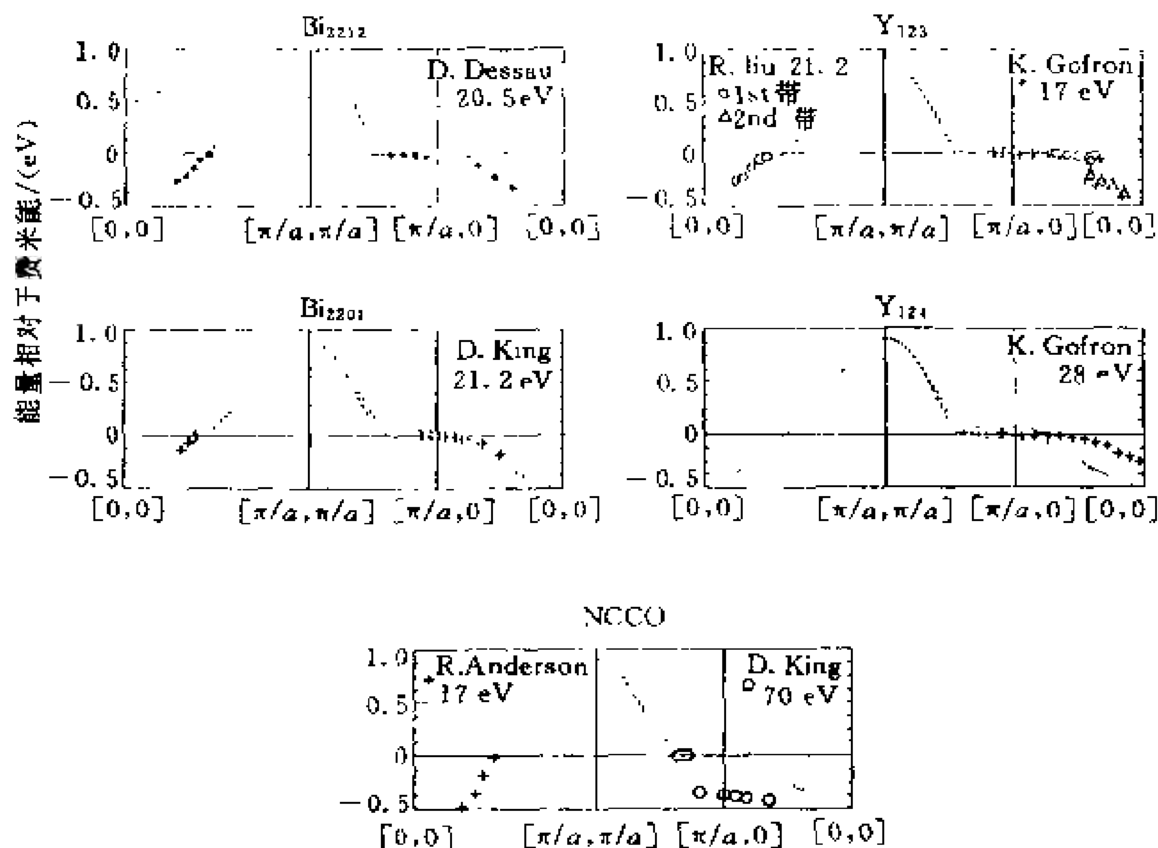


图5.38 E-k 关系(点)

费米能级；(2) 在$(\pi/a,0)$和$(0,\pi/a)$点有平坦的能带. 在 NCCO 中，这个平坦的能带大约在费米能以下300 meV 处. 而 P 型超导体的能带则距离费米能较近. 平带对这些材料的物理性质可以有很明显的影响. 粗略地从 CuO_2平面电子结构的紧束缚分析，可以理解这些带的位置. 如图5.2所示，仅包含最近邻相互作用导致半满情形中在费米能处有范霍夫奇异性. 包含更高级耦合项，费米面发生变形，并将鞍点移至费米能以下. 电子掺杂将费米能移开得更远，而空穴掺杂移动得较少，这是与图5.32中的实验一致的. 最佳掺杂组分附近的 P 型超导体掺杂量又把鞍点移到了费米能附近. 然而$(0,0)$与$(\pi/a,\pi/a)$之间的能带行为和上述的简单图象并不一致. 因为按这个图象，人们可以预期 N 型和 P 型的费米面跨越点是很不相同的. 为了弄明白这些相似性和差异，还需要作更多的

工作.这里再谈谈鞍点问题,常称为范霍夫奇异性(VHs).在理想的二维系统中,它导向了态密度的对数奇异性,见图5.2.人们很早就已经认识到态密度中的范霍夫奇异性,如果处在费米能附近,可以导致很反常的物理性质.然而,铜氧化物的态密度的范霍夫奇异性的存在是有争议的.理论上关心的是,对于最佳组分的超导样品,它并不在费米能附近,以及事实上在实际材料中,范霍夫奇异性被显著地抹平.这是由于三维效应,不均匀性或是有限温度等因素导致的.

ARPES 测量的关键贡献是鞍点或范霍夫奇异性确实存在.事实上,对于 P 型超导体,它在费米能附近,对于 N 型超导体它不在费米能附近,可以基于最简单的 CuO_2 平面紧束缚模型来理解.如图5.2,仅包含最近邻 Cu-O 耦合的简单紧束缚模型给出半满情形方形费米面.由于鞍点在$(\pi/a,0)$,范霍夫奇异性恰在费米能上.然而,理论研究已指明,若包含长程相互作用(诸如 O-O 跳迁),会扭曲费米面并将鞍点移至费米能以下.对 P 型超导体,适当的掺杂可将鞍点或范霍夫奇异性移回费米能附近.可以预期平带在 P 型超导体的物理性质中,如输运和超导性等,扮演重要的角色,但在 N 型超导体中就不是了.有人将平带的存在和物理性质联系起来,这需要借用准粒子概念.应该指出,在光电子谱线形和背景存在严重的不确定性时,光电子谱数据能否用费米液体理论和准粒子概念来解释,仍是一个问题.对于 P 型和 N 型超导体,许多物理性质是很不同的.比如,P 型的 T_c 明显地高于 N 型的;电阻率随温度变化,P 型在很宽的温度区域上是 T 线性的,N 型是 T 平方关系.电阻率的 T 线性与范霍夫奇异性的关系已讨论得很多,但是 T_c 与平带的关系,目前仍不清楚.特别是 Bi_{2201} 中有平带,但是 T_c 很低.自然还有别的可能性,比如这些带的位置及曲率(平坦度和范围等)的微小差别将对 T_c 有明显影响.还应指出,光子能量的敏感性也提示人们,这种将范霍夫奇性与物理性质简单联系起来是值得怀疑的.而且发现 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 的平带就在费米能处,是否

是表面问题仍不清楚.

还有超导序参量的对称性问题.实验已基本上肯定了P型超导体具有d波对称性,N型超导体具有各向同性s波能隙[5.31].Dickinson-Doniach理论分析指出：能隙对称性的不同是否也是电子结构的不同造成的,特别与平带的位置有关.这里的想法是,d波(或一般地各向异性隙,可以由于电子结构的k空间各向异性对态密度的效应而被稳定化,即在高态密度区域中有大的能隙,或者说,排出费米能处的许多态而使能量增益.这正是Shen等人在Bi_{2212}超导态中所观察到的：$\Delta(\boldsymbol{k})$在近$\overline{M}$处最大,在沿Γ—X跨越附近最小[5.37].在N型中,平带位在很低于费米能处,d波隙在能量上并不有利.将Bi_{2212},Bi_{2201},NCCO的实验费米面作比较是令人感兴趣的,见图5.39.

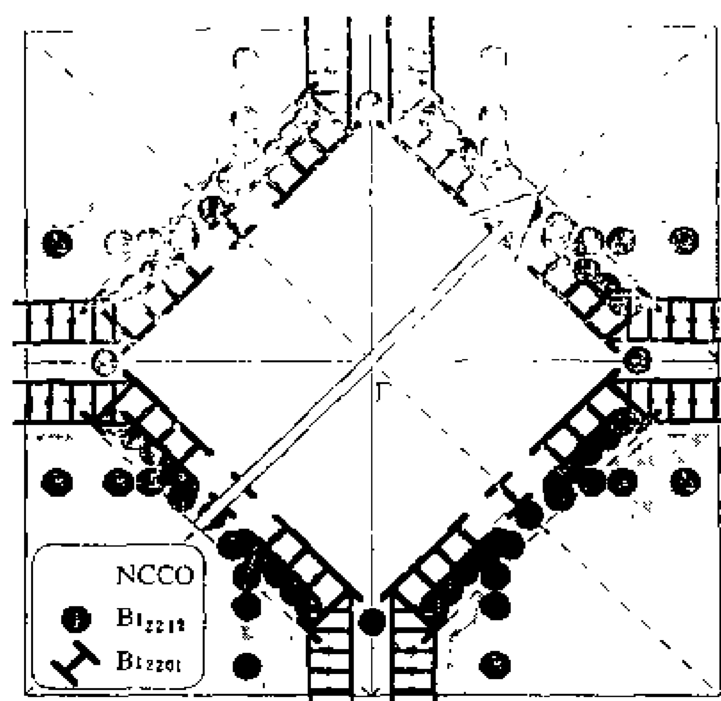


图5.39 Bi_{2212},Bi_{2201},NCCO的实验费米面的比较[5.21],注意蜂巢状矢量在Bi_{2212}中比在Bi_{2201}中更接近布拉格条件

由于YBCO的误差较大,未包含在图5.39中.可以看出Bi_{2201}

和 NCCO 费米面都以 $X(Y)$ 点为心，环绕它而闭合，虽然距离 $X(Y)$ 的尺寸不同. 这个不同可以用掺杂浓度的不同来解释：在 NCCO 中多余的电子使费米能升高，环绕 $X(Y)$ 点的费米面收缩. Bi_{2212}，Bi_{2201} 的费米面有较强的蜂巢状(Nesting). 如前面讨论过的，这意味着在近蜂巢状矢量处有强的准粒子散射. 可以预期它将影响极化率和其他物理性质. 然而，如我们在图中看到的 Bi_{2201} 中的蜂巢状矢量比 Bi_{2212} 中略小些. 值得注意的是，Bi_{2212} 中的蜂巢状矢量与反铁磁波矢 (π,π) 是近公度的，而在 Bi_{2201} 中缺乏公度性. 这个精细差别在基于反铁磁自旋涨落的超导机制中特别重要. YBCO 费米面也表现出沿 (π,π) 方向的蜂巢状(见图5.32).

5.2.6 铜氧化物超导体的掺杂行为

在引言中已指出，在高温超导体中最感兴趣的物理性质之一，是它们的掺杂问题即超导体是通过对反铁磁绝缘母化合物掺杂而得到的. 大量实验企图理解这个问题. 早期光电子谱的研究[5.38]，没有观察到从 P 型变到 N 型时由简单刚带图象所要求的那样费米面有大的漂移. 这个实验结果，导致许多理论猜测，诸如：莫特绝缘体掺杂，在莫特隙中出现新的态，费米能级被钉扎在这些态上. 还有其他很矛盾的理论猜测. 自此，许多 ARPES 实验企图研究这个问题. 下面概要地介绍一些实验结果. 图5.40给出了 Bi_{2212} 单晶上的光电子谱[5.39].

四个分图分别表示原始生长样品(细线)和12个氧压下退火样品(粗线)，沿 BZ 不同部分：(a)垂直发射，(b)沿 Γ—X，(c)沿 Γ—Y，(d)沿 Γ—$\overline{M}$ 方向，第一能带跨越费米面近邻的行为. 氧退火掺入了更多的空穴进入系统，并使 T_c 减小(89 K 减为78 K). 因为这里的 Bi_{2212} 样品是在过掺杂区，增加载流子浓度，T_c 下跌. 除了某些小的线形变化外，氧退火样品上的主要价带峰(相对于原始样品)向费米能漂移了0.2 eV. Shen 等人认为这个漂移实际上是化学势作为掺杂量的函数漂移了的结果. 漂移的数量与氧含量的改

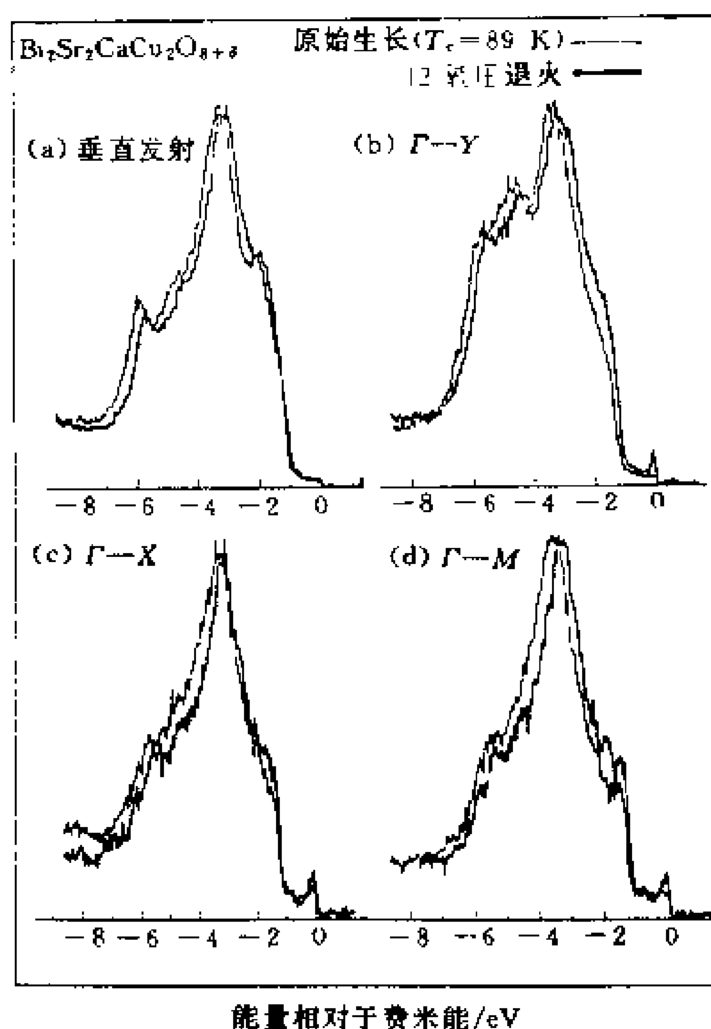


图5.40 两个不同氧含量 Bi_{2212}样品的 ARPES 数据，取在 BZ 的四个不同位置[5.39]，12个氧压退火样品的谱，随空穴浓度增加，几乎是刚性漂移

变(即载流子数的改变)是一致的. 在 Bi_{2212}的这个"好"金属性区域，这个结果表示费米能级漂移仅是掺杂的直接结果. 当时，Shen 等人还企图研究相伴随的费米面的改变，但是没有得到结论性的结果. Takahashi 等人也观察到了相似的化学漂移，他们是在 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$系统上作出的[5.40]. Van Veenendaal 等人研究了这个材料在一个很宽的区域(包括超导区和金属区)上的价带

和芯能级[5.41]这是个多晶样品，原位切削的. 图5.41给出了 XPS 价带角积分数据. 不同曲线对应不同的掺杂浓度 x. 图5.41(b)给出了近费米能处的放大结果，指示了谱的边缘有漂移，相似于 Shen 等人在 Bi_{2212}氧掺入样品上的结果.

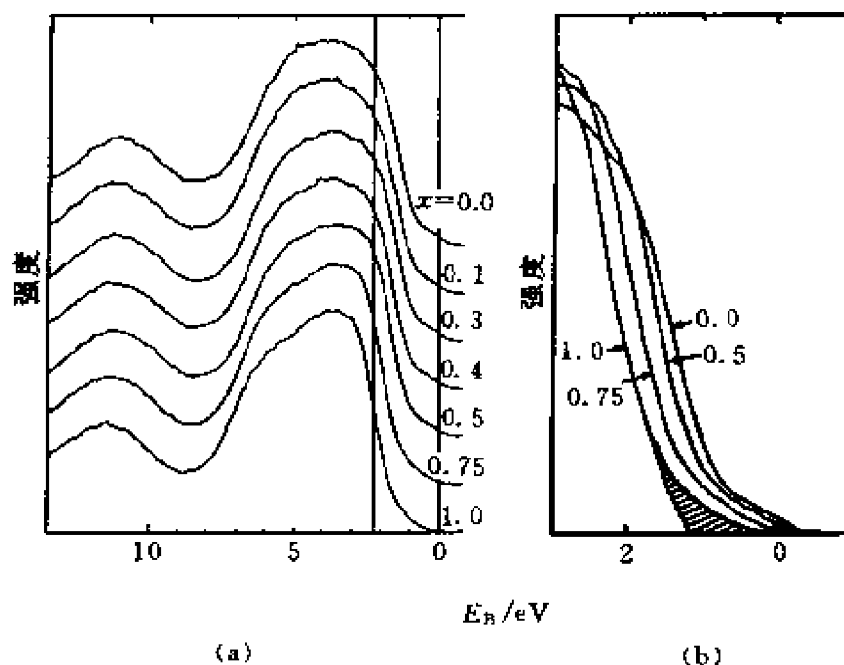


图5.41 一系列 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$样品的 XPES 价带谱数据[5.41]

(a) 完全价带；(b) 近费米能区域的放大了的谱

图5.41中数据很少有“结构”，使得确定地定出漂移很困难. 但是他们的数据覆盖了很宽的区域，且是芯能级数据. 将他们的数据概述于图5.42中. 纵轴表示将主要芯能级和价带的最前沿重合所需的漂移量. 水平轴表示每 CuO_2平面的空穴数，纵轴表示漂移量. 还有两个组获得了相似的芯能级结果[5.42,5.43]. 图5.42[5.41]数据显示芯能级和价带以一致的方式沿相同的方向移动，他们认为化学势漂移是唯一可能的说明. 他们还推测小空穴浓度对应的迅速漂移是由于化学位移处在带隙中，缓慢的漂移对应化学势已达价带顶.

研究掺杂效应，ARPES 是很有用的技术. Liu 等人在

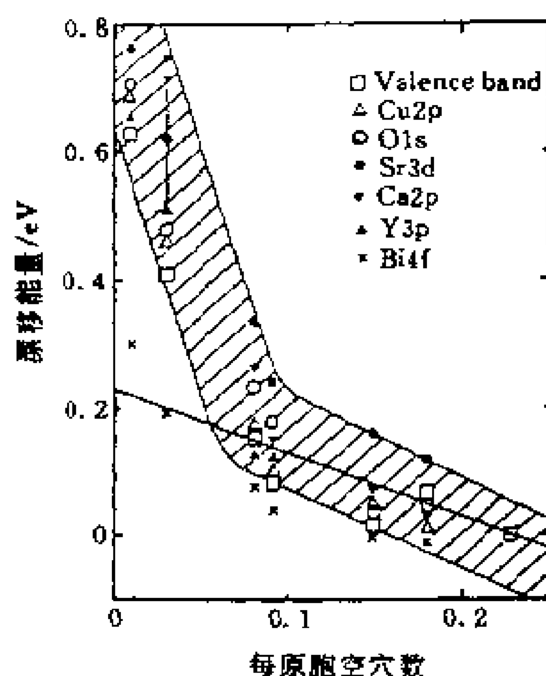


图5.42 概述 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$随空穴浓度的变化

$YBa_2Cu_3O_x$ 上作了最充分的研究[5.44]. 图5.43[5.44]中给出了不同氧含量 $x=6.9, 6.7, 6.5, 6.4, 6.35$样品 Γ--S 方向的 ARPES 谱. $x=6.9$样品的结果与前面讨论的很一致. Liu 等人识别出这些态是 CuO_2平面驱动的带2和3. $x=6.7, 6.5, 6.4$的实验数据很相似于$x=6.9$样品的. 表明这些 CuO_2平面的能带的费米面跨越沿这个方向没有明显的变化. $x=6.35$的谱显示出很少量的色散的谱权重,但仍可识别出有"残余"峰跨越费米面. 注意,这个浓度下的材料已是绝缘体. 这是个很反常的行为,它应该受到更多的注意. Liu 等人猜测在这个掺杂水平,关联效应变得突然重要了. 然而,他们没有给出这方面的证明. 从道理上这是容易明白的,载流子屏蔽库仑作用,载流子越少,关联效应的重要性将增加.

图5.44[5.44]显示出 Liu 等人 ARPES 沿 Γ—$X(Y)$方向不同掺杂样品的数据. 可以清楚地看出,近费米能的较尖锐的带,随 x 的减少而弱化,跨越点基本不变. 这是 CuO 链能带被预言存在的区

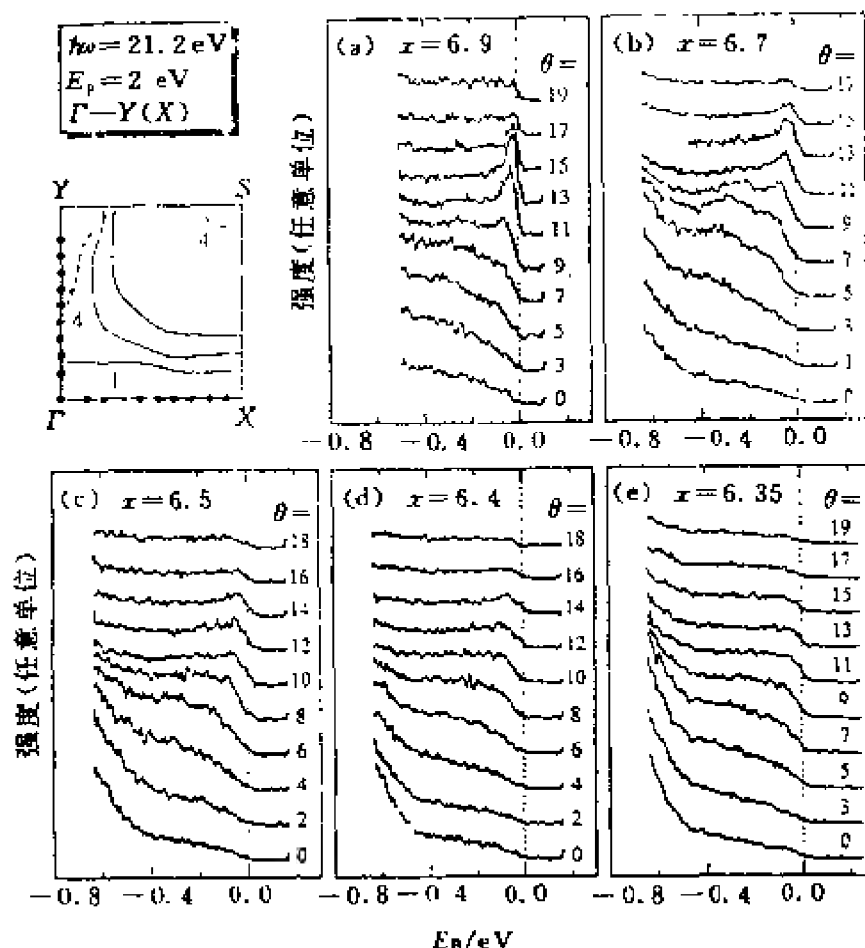


图5.43 $YBa_2Cu_3O_x$ 沿 $\Gamma-S$ 方向的 ARPES 数据

域($\boldsymbol{k}$ 空间).如果这个解释是正确的话,那么这个结果和如下的事实是一致的,即氧的掺杂最直接地影响链氧.然而,要确定地回答这些态的"源"的问题,尚需要做很多的工作,比如在无孪晶的单晶样品上较完全地研究掺杂效应.

Gu 等人[5.45]研究了 YBCO 的正离子掺杂效应.用 Co 和 Zn 分别置换链位和平面上的 Cu.对于超导样品,这种置换,近费米能沿 $\Gamma-S$ 的价态实际上没有变化.然而,对于非超导样品 Co 的高掺杂,近费米能的谱权重消失.$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$的掺杂效应已在前面图5.36中给出.图5.45给出两个实验获得的费米面.

可以看到,电子掺人的增加(从 $x=0.15$到 $x=0.22$),费米面

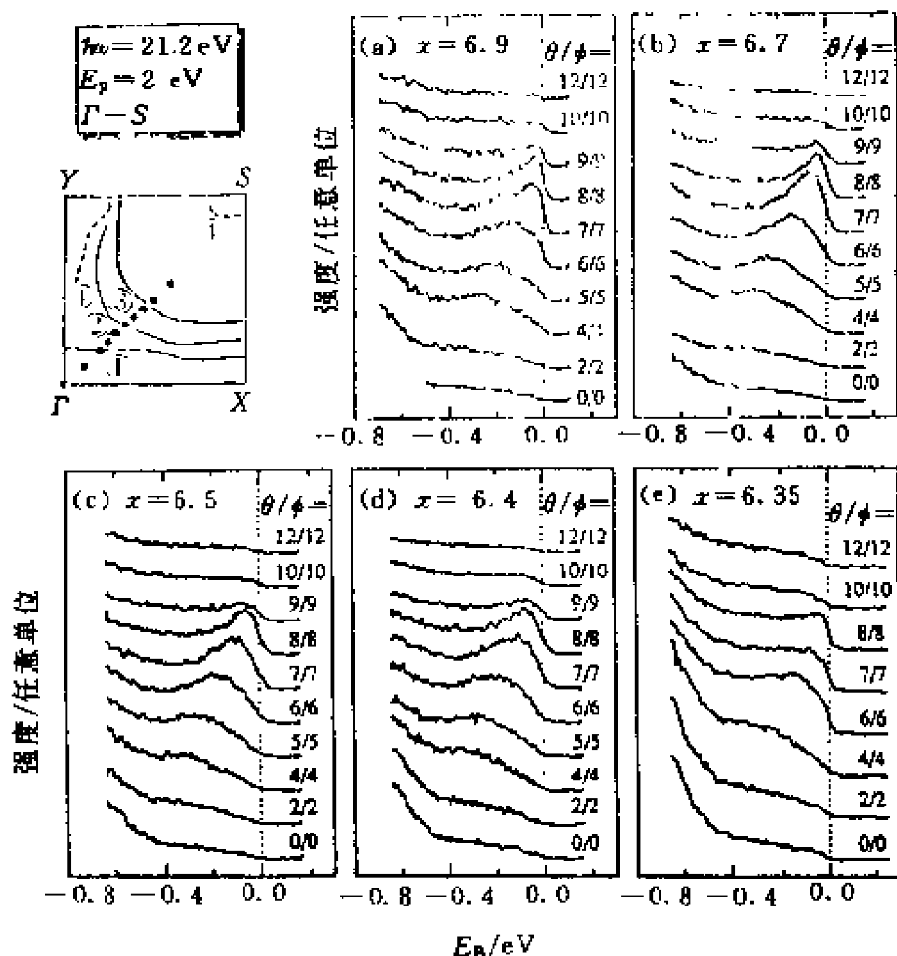


图5.44 $YBa_2Cu_3O_x$ 沿 Γ—$X(Y)$方向的 ARPES 数据[5.44]

仅有不大的减少，稍大于误差条. 但是它确是个实实在在的效应，并且与刚带填充模型预言一致.

概括地说，当铜氧化物掺杂时，可以看到两个基本的效应：(1)在金属区，对于某些 P 型和 N 型化合物，有与能带填充模型相一致的化学势漂移. 这个效应已在芯能级漂移，价带漂移中观察到，费米面的体积也发生了变化. (2)当掺杂使材料不再是绝缘体时，近费米能级的态的权重增加，它们是在吸收边，角积分和角分辨光电子谱中观察到的. 令人感兴趣的是，这些效应并未在全部样品中一致地被观察到，有时甚至是相矛盾的. 这些差异，可能是由于样品的质量所致，需要更多的工作来澄清它们.

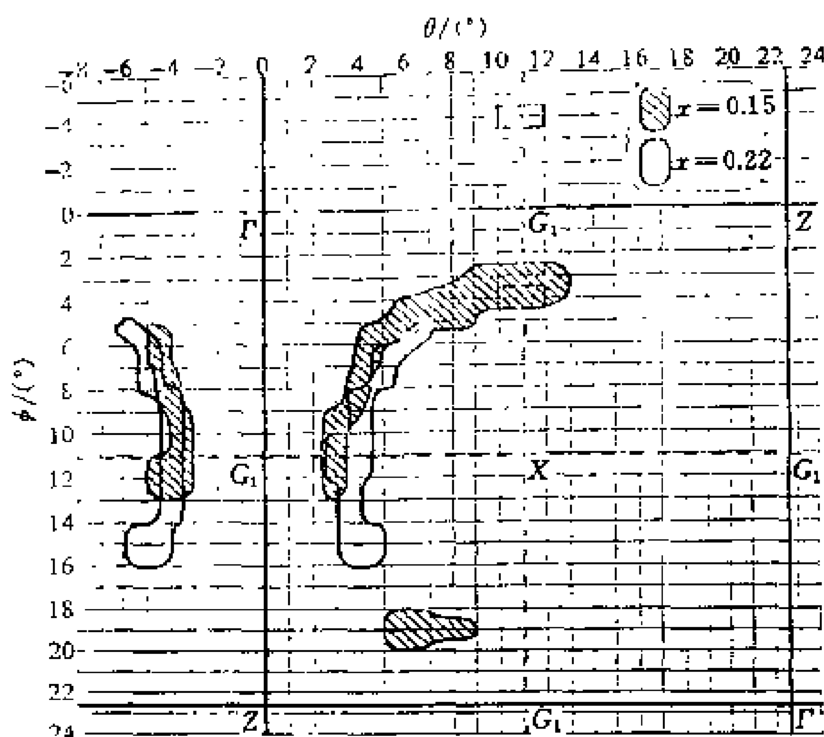


图5.45　$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$费米面[5.31]

5.2.7　从入射偏振光子流获得的对称性信息

在前面已曾看到过，入射光的偏振方向不同，有很强的矩阵元效应. 这个偏振效应可以作为有用的工具，提供出关于电子结构的一些基本信息. 首先，这个偏振效应通过选择性的增强或减弱相对强度，有助于将某些峰与其他峰区别开来. 这在前面图5.13～5.15中已使用过. 其次，细心分析偏振效应，可以提供对称性的信息. 这里将集中讨论后一个问题. 对这个效应，已有人非常精细地使用一步模型和 LDA 能带理论实际计算分析了. 这里介绍一种简单而有效的方法，可以给出很直觉的信息. 这种方法已十分好的用来分析各种材料的偏振效应. 吸收矩阵元 M 由下式表示：

$$M = (\epsilon/mc)\langle\Psi_f(\boldsymbol{k})|\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}|\Psi_i(\boldsymbol{k})\rangle,$$

$\boldsymbol{A}$ 是光的矢量势(与 $\boldsymbol{E}$ 矢量共线)，$\Psi_i(\boldsymbol{k})$是初始空穴态，Ψ_f 是电子终态. 基本点是因为$|M^2|$是个可观测量，在对称操作下它是不变

的. 所以仅仅那些初态. 终态和矢量势的联合效应使$|M^2|$不变时，才是对光电子发射有贡献的. 实验情况示于图5.46中.

假设样品是 Bi_{2212}（虽然这个分析也适用于其他铜氧化物，只需按前面已讨论过的，把高度对称点的标号作相应的变换即可），并假设 a 轴是铅垂的或是水平的，$Cu3d_{x^2-y^2}$ 轨道叶片正好与垂线及水平线成45°角，如图所示. 接下来再令入射光子的 $\boldsymbol{E}$ 矢量平行于 Γ—Y 镜平面，电子从 $d_{x^2-y^2}$ 轨道发射进入 Γ—Y 镜平面. 相对于这个 Γ—Y 镜平面，初态（即 $d_{x^2-y^2}$）有奇对称，正的叶片反射到负的叶片，反之亦然. 终态，在最初级近似下，可看成平面波，具有球面的波前. 这个波前对 Γ—Y 镜平面是对称的，所以终态对这个镜平面是偶对称的. 偶极子算符 $\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}$ 是对 Γ—Y 镜平面为偶对称的. 所以，矩阵元 M=偶×偶×奇=奇（对称），或者说在 Γ—Y 镜平面中的发射是不允许的. 保持上述的分析不变，只是考虑 Γ—X 镜平面发射，初态仍是奇的，终态仍是偶的，偶极子算子在这里是奇的，矩阵元是偶的，所以发射是允许的. 图5.47给出 Bi_{2212}一些正常态数据[5.12]，测量几何相似于5.46图.

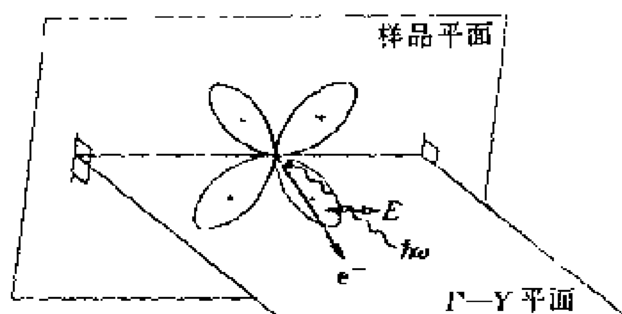


图5.46　为了讨论 Bi_{2212}中的偏振效应的最简单的几何配置，图中示出了 $d_{x^2-y^2}$初态

由于超结构，BiO 和 CuO_2平面间有轻微的点阵失配，Γ—X，和 Γ—Y 方向是不等价的. 所以分别沿 Γ—X 和 Γ—Y 方向取为偏振方向. 结果初步证实沿 Γ—X(Y)跨越费米面的电子轨道是 d 波对称的. 事实上人们没有看到严格的选择定则，表明态中还有其他的对称成分. 加上这里的理论分析是初步的. 事实上，存在着沿 Γ—Y 方向的强度弱于 Γ—X 方向的，这是与 b 方向有超结构是一致的. 超结构对近费米面的电子结构有明显的扰动.

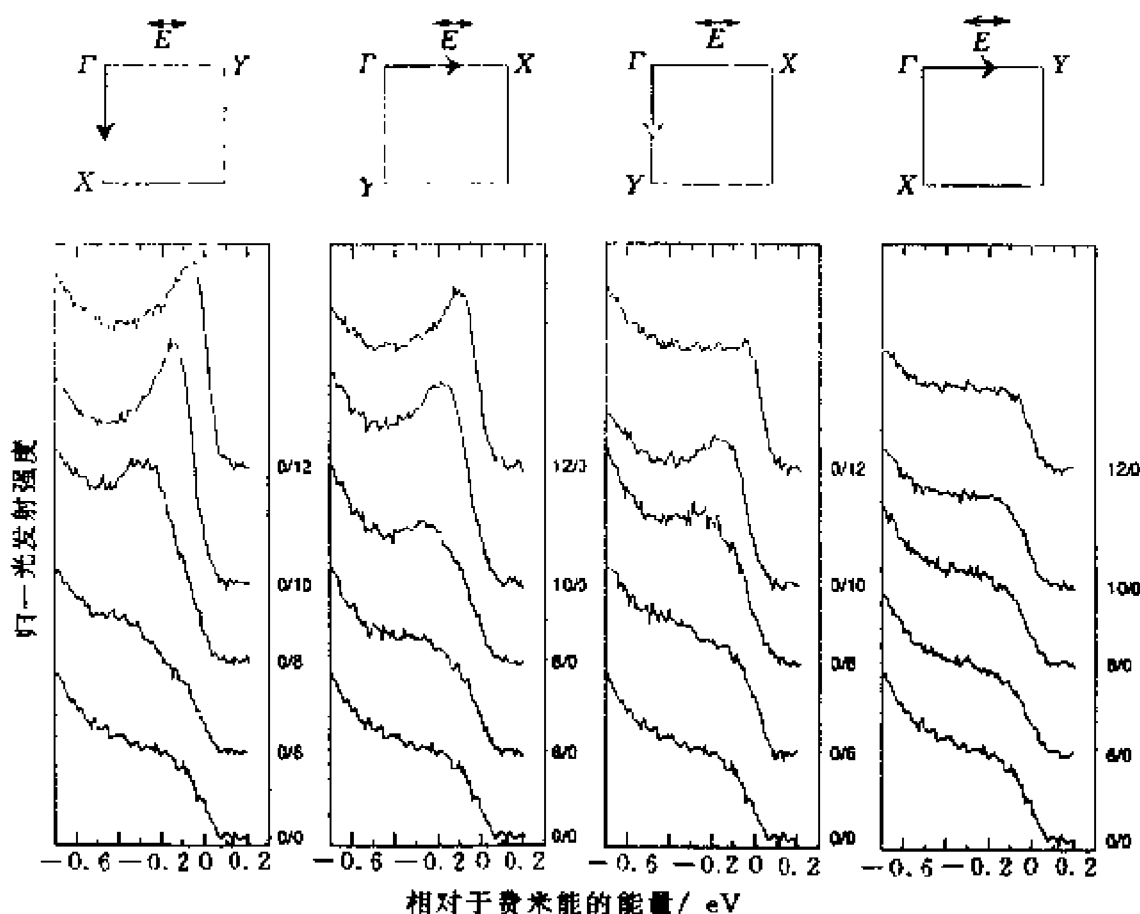


图5.47 Bi_{2212}沿 Γ—X 和 Γ—Y 方向的正常态数据，
入射偏振光分别平行和垂直发射方向

5.2.8 准粒子谱线形的分析

ARPES 的另一个很有争议的问题是低能激发的线形. 光电子谱线形长期以来一直是信息的重要来源. 例如，著名的芯能级光电子谱的 Doniach-Sunjic 线形给出了关于金属系统中粒子空穴激发的信息[5.46]；过渡金属化合物价带光电子谱的线形(特别是卫星峰线形)，导致人们对这些材料的较好的认识，如在 Zanaan-Sawatzky-Allen 理论中所示意出的[5.52]. 铜氧化物超导体中的线形问题，首次是在 Olson 提供出 Bi_{2212}高分辨 ARPES 谱时面临的问题(见图5.10). Olson 分析他们的数据用了一个假设，见图

5.48[5.13]. 洛伦兹展宽并由此寿命的倒数可确定为随$(E-E_F)$而变化.

在这个假设的框架中实验谱的线形在扣除背景后用洛伦兹级数拟合,并由费米函数截断. 在这个假设下,Olson 得出结论:洛伦兹的宽度,因而准粒子寿命,是正比于能量(相对于费米能). 这是与常规费米液体图象的预言相矛盾的. 常规费米液体理论预言的正比于该能量的平方. 这个结果常常被引用来支持各种非费米液体猜想,比如边缘费米液体理论预言寿命随能量线性变化. Campuzano 等人在 Y_{1237}数据分析上也用了相同的假设[5.47](见图5.49),也得到了大致相同的结论. 发现谱宽随$(E-E_F)$而线性变化.

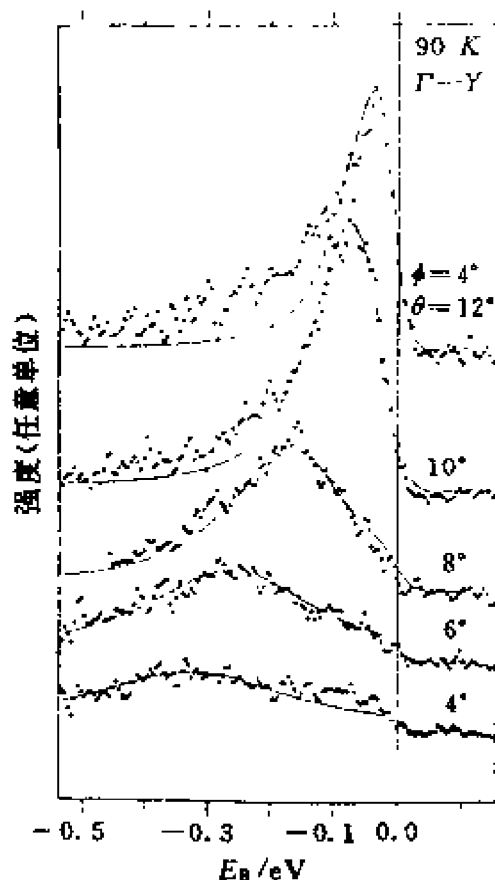


图5.48 Bi_{2212}沿 Γ—Y 方向正常态近费米能的谱峰线形[5.13]

上述线形分析引发了活跃的讨论. 许多人怀疑这些假设:拟合中使用的能量,背景扣除,简单的洛伦兹拟合等等. 下面将简单地加以评述并介绍一些别的解释和拟合方法. 最后将讨论在一些典型模型系统上作的实验,目的是在已有较熟悉的较简单的系统上,能使我们对这些低能激发有一个理解.

第一个问题是拟合峰用的能量的大小,这是个很重要的问题. 因为人们要研究铜氧化物的行为是费米液体还是非费米液体的. 在经典费米液体理论中自能的虚部仅需要在费米能附近的一个小的能量区域中按二次方的形式变动. 能量区域的数量级预期是相

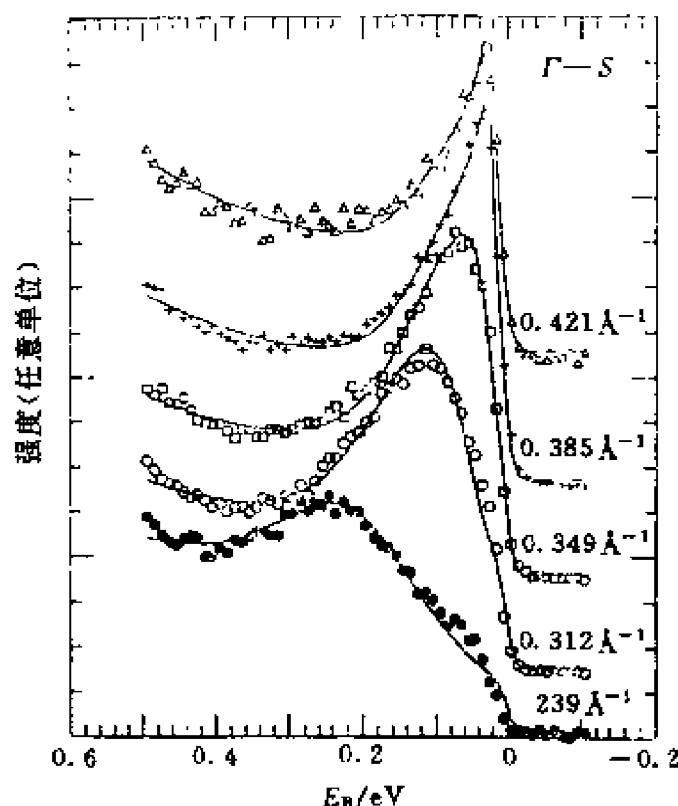


图5.49 YBCO沿 Γ -S 方向近费米能谱峰线形拟合[5.47]

似于相关物理问题的能量尺度. Olson 拟合峰的重心区域近似为 −0.3～−0.05 eV,或者说是在3600～600 K 之间. 相对于大部分过程,这个能量显得过高了.

其次是背景扣除问题. 有大量可能的机制导致有背景存在. 已有人论证过,在 Olson 的工作中,这个背景并没有被适当扣除掉. Olson 假设全部背景是由于非弹性散射二次电子,并用标准方式扣除了它,即假定任意能量的二次电子的数目都正比于较高能量的一次电子的数目. 这种背景扣除并不是完全自洽的. 明显反映为需要扣除的背景太大. 因为人们只能预期,在给定的谱中,仅在高能下,非弹性散射电子与一次电子的比率是常数. Liu 等人[5.48]从完全的价带谱中(图5.50(a))估算这个比例常数,得到的数值几乎比在近费米能的态作拟合所用的数值要小两个数量级.

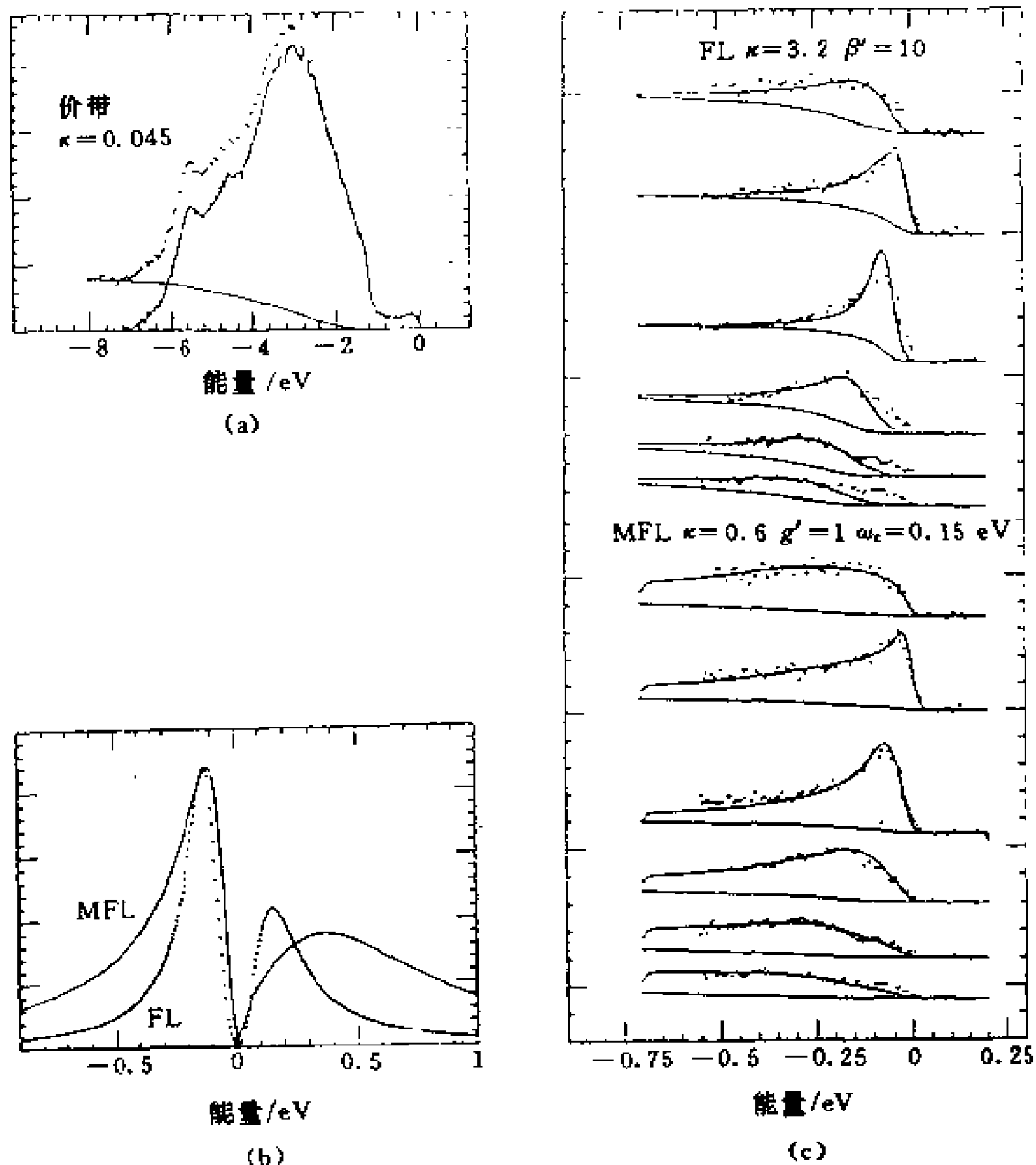


图5.50 (a) Bi_{2212}完全价带谱(点)和一个扣除了正比于较高能量处强度的背景的谱；(b) FL 和 MFL 自能的理论谱；(c) 分别使用 FL 和 MFL 自能，拟合图5.10(a)的数据

这就是说，获得图5.48中的谱扣除的背景应该从一次电子非弹性散射中扣除的量约大两个数量级. Liu 等人拟合 Olson 等人的数据(图5.10(a))，使用了比 Olson 使用的更实际的线形，采用谱权重函数来拟合：

$$A(\boldsymbol{k},\omega) = (1/\pi)\mathrm{Im}G(\boldsymbol{k},\omega),$$

这里 $G(\boldsymbol{k},\omega)$是单粒子格林函数. 格林函数的表达式为

$$G(\boldsymbol{k},\omega) = [\omega - \varepsilon_k - \Sigma(\boldsymbol{k},\omega)]^{-1},$$

ε_k 是自由粒子激发能, Σ 是自能. 在费米液体理论中自能被假设是与动量无关的,取为

$$\Sigma(\boldsymbol{k},\omega) = \alpha\omega + \mathrm{i}\beta\omega^2,$$

自能的虚部给出阻尼. 所以对于费米液体情形行为如 ω^2(假设球形费米面). 通过克拉默斯-克勒尼希关系,实部行为应为 ω. 插入后,得到谱权重函数为

$$A(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{1}{1-\alpha}\frac{\beta'\omega^2}{(\omega-\varepsilon_k')^2+(\beta'\omega^2)^2},$$

这里 $\varepsilon_k' = \varepsilon_k/(1-\alpha)$, $\beta' = \beta(1-\alpha)$. 从本质上它还是洛伦兹类型的. 它在费米能处由于分子中的 ω^2项而趋于零. 对于 $\varepsilon_k = 0$(即在费米能处), $A(\boldsymbol{k},\omega)$是真实的洛伦兹函数. 图5.50(b)中给出了自能谱的理论结果,分别费米液体(FL)和边缘费米液体(MFL)两种情形. 两种情形都给出不对称光电子谱形. MFL 谱在偏离费米能处有更多的权重. 这个谱形,不对称性和在较高束缚能处的权重是一些关键点,被 Olson 扣除掉了,在这里被归因于是本征的. Liu 拟合 Olson(图5.48)数据得到的结果示于图5.50(c)中. 粗略地说两种情形是差不多的,主要的问题是,在费米能附近有一些剩余的权重未能被理论包含在内. 另外背景的扣除量仍然过大. 与完全价带拟合值(图5.50(a))相比,背景系数分别是60(FL)和15(MFL). 没有一个线形(向着费米能方向)"下降"足够缓慢. 通过入射光偏振效应的研究,Dessau 等人认为还有一部分背景应该在拟合前扣除主要结果示于图5.47中. 数据是沿 Γ-$X(Y)$,使用可变的偏振光. 可以看出色散峰对于入射光的偏振非常灵敏. 同时一个一直扩展到费米能的背景,是与偏振无关的. 它表明色散峰和背景是可分辨的. 所以,这部分背景应该在拟合准粒子线形或色散峰之前扣除

掉. 这样做,大大地改善了拟合结果,主要的差别在近费米能的区域. 应该注意,这个扩展至费米能平坦的背景的根源仍是不清楚的. 有可能是非本征的原因造成的,例如由于样品质量不好导致的电子弹性散射的贡献. 与这种解释相矛盾的是,Bi_{2212}和 Bi_{2201}的表面一般来说质量是最高的. 不像是表面效应,似乎是本征的,像是由于谱的非相干部分贡献的. 安德森也讨论了这个问题,他更关心背景的高束缚能部分,他断言数据支持他的自旋电荷分离的理论.

由于想要从光电子谱线形中获得准粒子寿命的信息,这里的基本问题是: 在费米液体的好的例证(材料)中,光电子谱线形应该是怎样的?没有这方面的知识,无法讨论上述的问题. 图5.51示意出了理想的光电子发射谱. 所谓"理想"是指常规费米液体图象

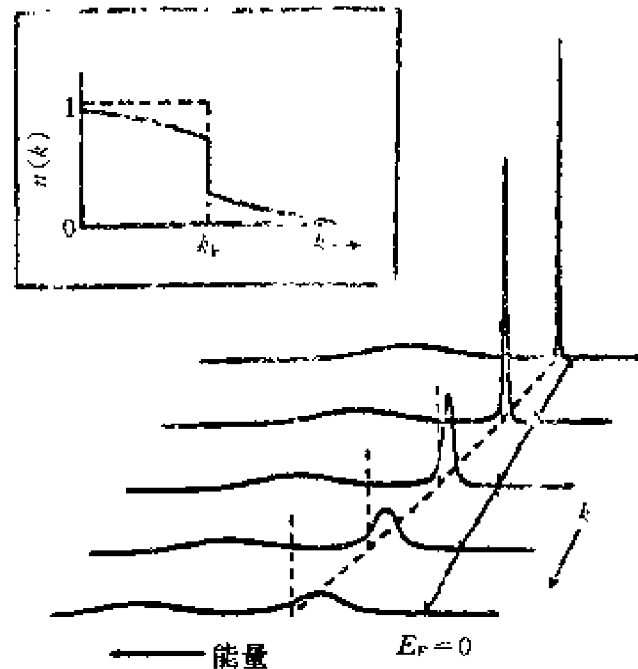


图5.51 理想化的(即按照 FL 理论的)光电子谱示意图[5.49]

是正确的. 还有,如果没有角分辨率的限制和非弹性背景使问题复杂化,费米液体准粒子谱应在费米能处为 δ 函数. 当离开费米能时

有一个有限的峰展宽. 除了准粒子部分，还应有来自非相干部分的背景贡献. 但是实际获得的光电子谱往往是与理想结果十分不同的.

图5.52给出的是Cu(111)表面态的 ARPES 结果[5.50]. Cu 金

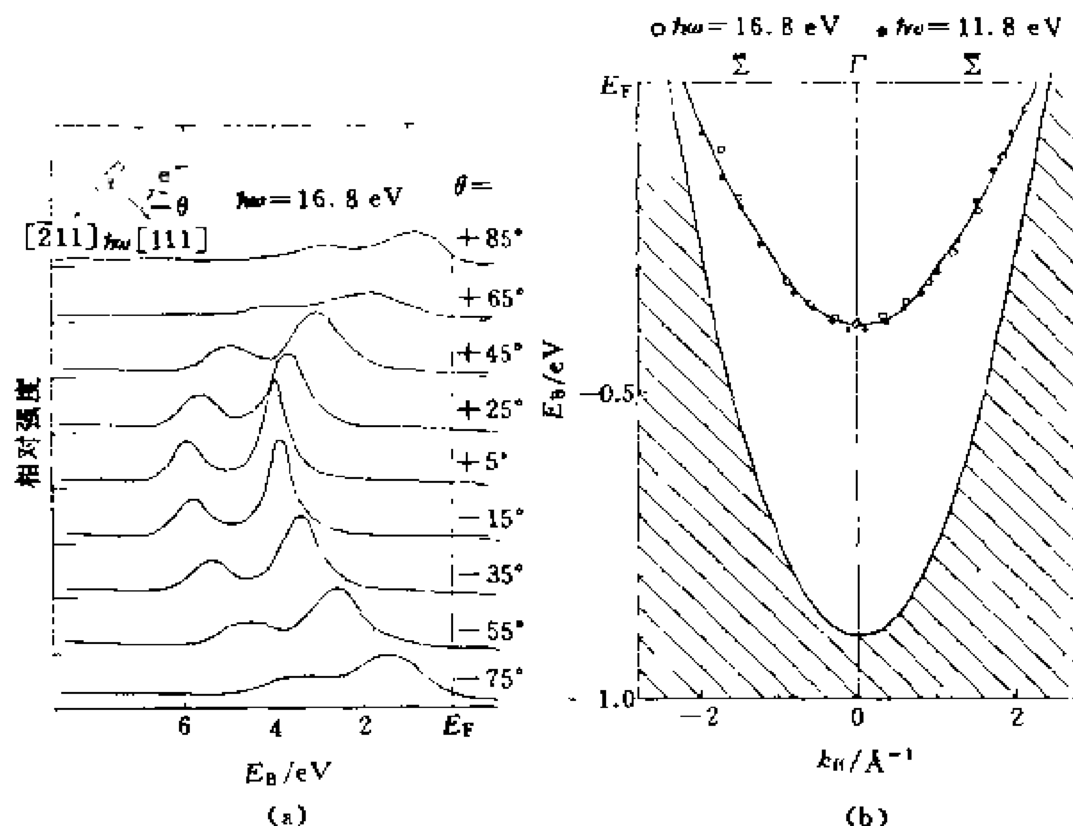


图5.52 (a) Cu(111)的表面态的实验角分辨光电子谱；(b) 表面态的色散关系[5.50]

属通常被认为是费米液体的例证. 将检测结果与费米液体预言的相对照，我们看到的峰，当色散离开费米能时，变得更尖锐. 计入抛物状能带结构及有限分辨率的修正，高束缚能的峰仍然是太尖锐了. 这个例子不仅告诉我们，从光电子谱中提取结论时要特别小心. 还向人们提出了一个尚未解决的根本问题：费米液体近费米能级的光电子谱该是怎样的？包括周期势的影响，它将以怎样的方式起作用？(因为在费米液体理论中假设周期势是足够的弱面被忽略). 其他参数如：光子和温度，扮演怎样的角色？它们是以怎样的

方式影响背景的?谱仪是怎样的角色(包括非理想的传播函数,有限角分辨率和其他的实际问题)?总之,还需要做更多的工作,研究高温超导铜氧化物以及普通的简单金属的准粒子线形. 最近,Shen 等人[5.19]在 Bi_{2212}样品上研究线形随动量、温度和掺杂的变化,进一步提供了新的信息,重点是发现了在弱掺杂样品中,在动量近(π,0)处,能量在费米能以下100~200 meV 处,存在着一个宽的峰. 这个峰在沿(0,0)到(π,π)方向的费米面附近是不存在的. 在过掺杂样品中也是不存在的, 见图5.53. 作者分析了他们的数

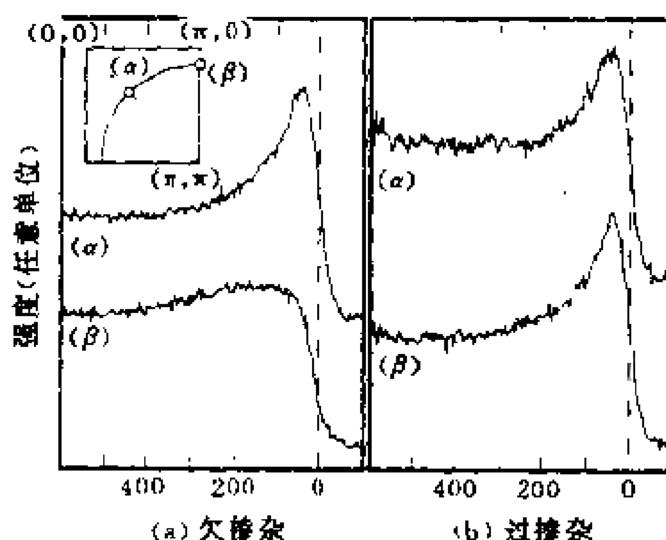


图5.53 (a) 欠掺杂 Bi_{2212}的 ARPES 数据; (b) 过掺杂 Bi_{2212}的 ARPES 数据. 能量分辨率为35 meV. 内插图给出在 k 空间中谱的位置, 曲线给出实验费米面. (α)和(β)指示出沿(0,0)到(π,π)和(π,0)到(π,π)方向的费米面跨越点,(β)很接近(π,0)点

据,认为是由于在动量(π,0)附近的光空穴被强烈"着装"造成的. 反映了准粒子与某种集体模强烈地耦合着. 这个耦合与特定的动量(区域)相关,见图5.54. 这个结果与中子散射实验中已揭示出的空穴与某种集体模强烈耦合的结果是一致的(见第四章有关部分). 这种新发现的集体模有待进一步深入研究. 它也为两分量电子态和两分量超导电性的图像提供了新的证据.

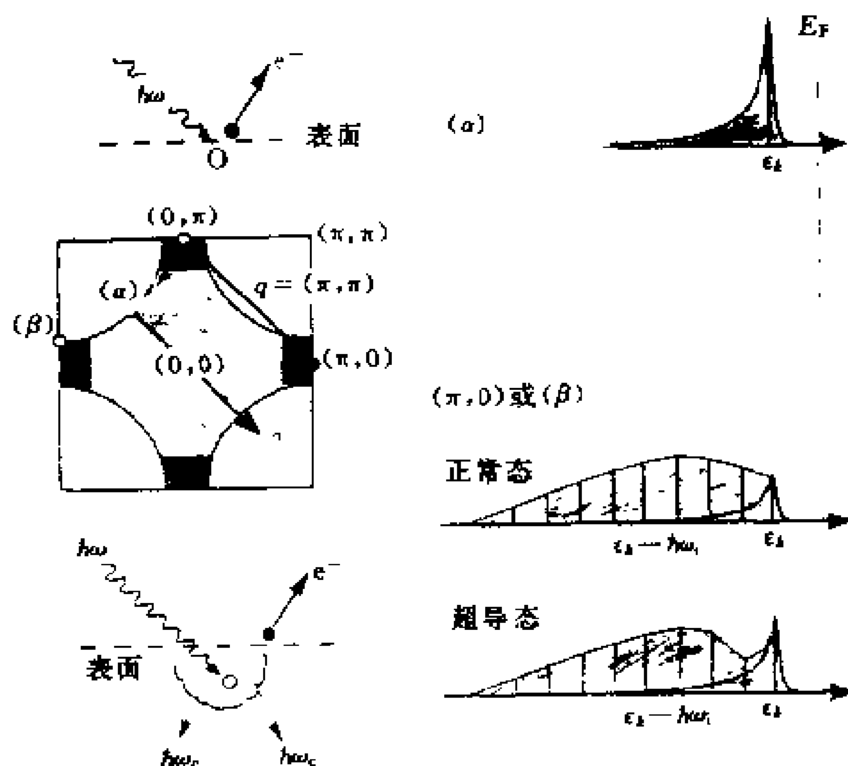


图5.54 光电子发射过程和谱线形的示意图,(α)对应弱耦合,(β)或(π,0)对应强耦合. 费米面图表示相空间中近(π,π)处准粒子与集体激发之间耦合的示意. 浅阴影区指示填充态,深阴影取指示近费米能的平带区

5.3 与其他技术测量的费米面的比较

除了光电子谱还有其他的测量技术用来研究铜氧化物超导体的费米面. 它们是:正电子湮灭和德哈斯·范阿尔芬实验. 虽然它们并不能提供出比光电子谱更详细的资料,但是这些实验是重要的辅助测量,因为它们能提供与光电子谱相互补偿的信息. 例如,这些实验对表面不敏感. 这里不再介绍这些实验及结果的细节.

正电子湮灭实验是在无孪晶的单晶 $Y_{1237-\delta}$样品上作出的. 这个测量对这个材料的链费米面很敏感,它们的结果与能带计算的费米面符合得很好. 在 Bi_{2212}样品上,实验观测到了能带计算指明

的 BiO 费米面片. 这是与其他测量结果不同的，虽然仍需要作更多的工作来确证它.

德哈斯·范阿尔芬实验有两种模式：一种是用很强的脉冲磁场，另一种是使用相对来说较弱的静磁场. 它们在 Y 样品上观测到了链驱动的费米面片，见图5. 8中以 $S(R)$点为中心的费米面片. 这是对 ARPES 的重要的补偿信息，因为 ARPES 尚未确定地观察到这个费米面片.

5.4 小　　结

从 ARPES 实验已得到了关于铜氧化物超导体正常态的许多关键结果. 主要结果及其意义概述如下：

(1)在较高(过)掺杂的金属样品系统中有费米面存在. 一些确定的方面相似于能带理论计算的结果. Luttinger 定理，一般地说，是被认可的.

(2)有鞍点造成的平带. 对于 P 型，它在近费米能处，对于 N 型，它很低于费米能.

(3)费米面有不同程度的蜂巢状(Nesting). 在 Bi_{2212}和 Bi_{2201}中见到了沿(π,π)方向的蜂巢状(Nesting). 或许在 YBCO 中也有！表观上 Bi_{2212}中最强. 中子数据也指出 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$中有蜂巢状(Nesting).

(4)在弱掺杂样品正常态中有能隙. 主要是 d 波对称性. 沿$(0,0)$到(π,π)方向有节点(详见作者的一篇综述文章[5.53]).

(5)在近费米能处的反常的谱线形. 线宽和色散与费米液体理论预言不一致. 还发现了另一类集体激发，目前仍未有定论，但是已打开了新的活跃的研究领域.

参考文献

5.1　W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. 61(1989)433; Science, 255(5040(1992)46

5.2 W. A. Harrison, in: Novel Mechanisms of Superconductivity, eds by S. A. Wolf and V. Z. Kresin(Plenum New York, 1987)p. 507
5.3 (a) P. H. Dickinson and S. Doniach, Phys. Rev. ,B47(1993)11447;
(b) C. A. R. Sade Melo and S. Doniach Phys. Rev. ,B41(1990)6633
5.4 S. Massidda et al, Physica, C157(1989)571
5.5 S. Massidda et al, Physica, C152(1988)251
5.6 W. E. Pickett et al, Phys. Rev. , B42(1990)8764
5.7 T. Takahashi et al, Phys. Rev. ,B39(1989)6636
5.8 T. Watanabe et al, Physica, C176(1991)271
5.9 R. Manzke et al, Physica, C162-164(1989)1381
5.10 Y. Hwu et al, Phys. Rev. Lett. ,67(1991)2573
5.11 D. S. Dessau et al, Phys. Rev. Lett. ,71(1993)2781
5.12 D. S. Dessau et al, unpublished
5.13 C. G. Olson et al, Phys. Rev. ,B42(1990)381
5.14 B. O. Wells et al, Phys. Rev. Lett. ,65(1990)3056
5.15 M. Tanaka et a., Nature, 339(1989)691
5.16 T. Hasegawa et al, Jpn. J. Appl. Phys. ,29(1990)L434
5.17 P. W. Anderson Unpublished
5.18 A. Carrington et al, Phys. Rev. Lett. ,69(1992)2855
5.19 Z. X. Shen et al, Phys. Rev. Lett. ,78,1771(1997)
5.20 E. R. Ratner et al, Phys. Rev. ,B48(1993)10482
5.21 D. M. King et al, unpublished
5.22 J. G. Tobin et al, Phys. Rev. ,B45(1992)5563
5.23 J. C. Campuzano et al, Phys. Rev. ,Lett. 64(1990)2308
5.24 R. Liu et al, Phys. Rev. ,B46(1992)11056
5.25 R. Claessen et al, Phys. Rev. , B44(1991)2399
5.26 N. Schroeder et al, Phys. Rev. ,B47(1993)5287
5.27 J. C. Campuzano et al, J. Phys. Chem. Solids, 53(1992)1577
5.28 C. G. Olson et al, Solid state commun. ,76(1990)411
5.29 G. Mante etal. Phys. Rev. ,B44(1991)9500
5.30 K. Gofron et al, J. Phys. Chem. Solids, 54(1993)1185
5.31 D. M. King et al, Phys. Rev. Lett. ,70(1993)3159
5.32 R. O. Anderson et al, Phys. Rev. Lett. ,70(1993)3163
5.33 J. Zaanen et al, Prog. Theor. Phys. ,(suppl)101(1990)231
5.34 Jacjun Yu et al, J. Phys. Chem. Solids, 52(1991)1351
5.35 S. J. Hagen et al, Phys. Rev. ,B43(1991)13606
5.36 J. L. Peng et al, Physica, C177(1991)79
5.37 Z. X. Shen et al, Phys. Rev. Lett. , 70(1993)1553

5.38 J. W. Allen et al, Phys. Rev. Lett., 64(1990)595
5.39 Z. X. Shen et al, Phys. Rev., B44(1991)12098
5.40 T. Kusenoki et al, Physica, C185(1991)1045
5.41 M. A. Van Veerendaal et al, Phys. Rev., B47(1993)446
5.42 R. Itti et al, Phys. Rev., B43(1991)6249
5.43 Y. Shichi et al, Phys. Rev., B42(1990)939
5.44 R. Liu et al, Phys. Rev., B45(1992)5614
5.45 C. Gu et al, J Phys. Chem. Solids, 54(1993)1177
5.46 S. Doniach et al, J. Phys. C. Solid State Phys., 3(1970)285
5.47 J. C. Campuzano et al, J. Phys. Chem. Solids, 52(1991)1411
5.48 L. Z. Liu et al, J. Phys. Chem. Solids, 52(1991)1473
5.49 G. A. Sawatzky, Nature, 342(1989)480
5.50 S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett., 50(1983)526
5.51 G. Mante et al, Z. Phys., B80(1990)181
5.52 J. Zaanen et al, Phys. Rev. Lett., 55(1985)418
5.53 韩汝珊,物理,27卷,第1期(1998)18～23页

第六章　正常态的反常特性与电子间的强关联Ⅳ：非常规费米液体问题

6.1　正常态许多属性反常

在前几章中关于铜氧化物超导体正常态的反常，主要介绍了中子散射、光电子谱等各种谱中的反常行为.这里对输运性质及核磁共振谱中的反常，做些补充.

6.1.1　电阻率的温度依赖性

大量实验报导高温超导体正常态 ρ_{ab} 普遍地具有线性温度行为，温度范围很宽，$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 中从 T_c 延伸到1000K，$YBa_2Cu_3O_7$中从 T_c 延伸到600K. $Bi_2Sr_2CuO_6$的 T_c 低，低温端可延伸到10 K 以下，见图6.1[6.1].通常表示为

$$\rho_{ab}(T) = \alpha T + \rho_0,$$

α 表示斜率，ρ_0是剩余电阻率.不同的高温超导材料的 α 值十分相近.样品的质量越高，α 值越小，ρ_0越接近零. $Bi_2Sr_2CuO_6$的 T_c 可延伸到10 K 以下.我们说它行为反常，是指对于一个强关联电子体系，为什么不是如常规费米液体那样按温度平方关系变化，而表现为温度线性行为.我们说它行为反常，还包含仅指声子而言也是反常的，因为线性行为的温度区间其范围是反常的.因为在低温端，按常规理论，电子-声子散射仅当 $T>\Theta_D/5$(约在50 K 以上)时才是线性行为.式中 Θ_D 是德拜温度，通常为几百 K.这里，在常规理论的非线性区域中出现了反常的线性行为.在高温端，通常强电声机制的电阻率应有饱和效应，即电阻率随温度增长趋向一个极限

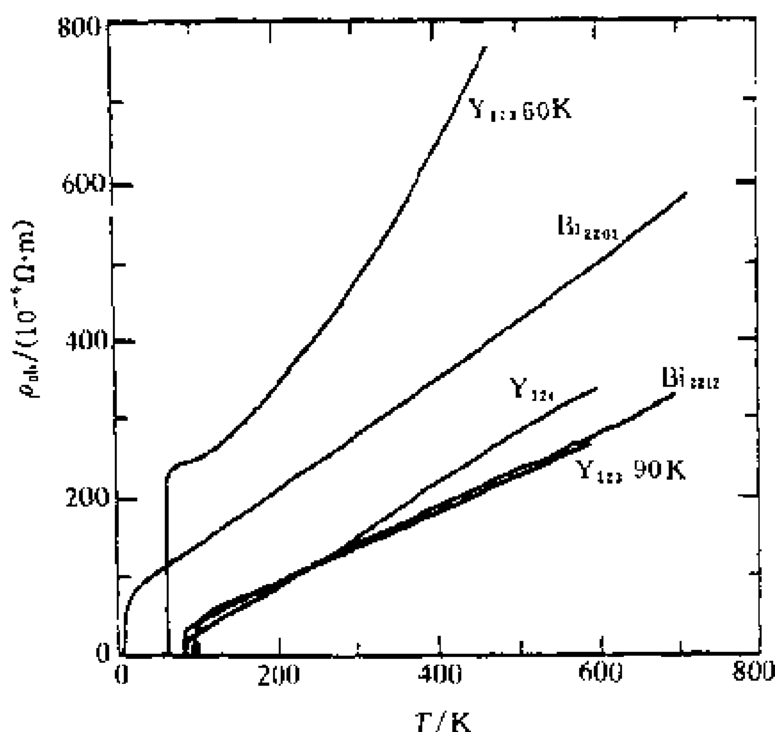


图6.1 CuO_2平面电阻率的线性温度依赖

值.对应着电子-声子散射平均自由程趋向一个极限值.电子-声子散射率随温度增加而增加,平均自由程下降.然而,平均自由程不能小于最近邻原子(离子)的间距.平均值极限的存在导致了电阻率的高温饱和行为.在高温超导体中正常态 ρ_{ab}的线性温度行为延伸到很高温度而无饱和趋势,或者说仍远离饱和值.根据常规的布洛赫-格林艾森(Bloch-Gruneisen)散射公式给出的定量估计,电子-声子耦合常数 λ 约为0.2.它表明在高温端无饱和行为的假设下估算出的电声子耦合作用是很弱的.在配对机制中可能只充当次要角色.纯电子-声子机制超导要求很强的电声作用,λ 数值至少应大于1甚至等于2!这又导致必须考虑电子-电子关联.研究电子关联的常规费米液体理论也无法面对温度的线性行为.因而,我们说平面电阻率的线性温度行为是对凝聚态理论的严重挑战之一.从元激发的观点进一步测量准粒子寿命,例如用微波或低温磁阻等去探察各种特殊的散射机制进而弄清 ρ_{ab}线性行为的"源"是什

么?仍是当前的一个活跃课题.最近用微波测量表面阻抗已明确表明：当温度跨过超导转变温度时，表面阻抗产生了陡峭的变化，而晶体的结构没有明显的变化，只是电子状态发生了从正常向超导的转变.定量的估算指出电子-电子的散射在阻抗中是主要项.这个实验被认为是证明电子-声子散射在电阻中不是主要贡献的直接证据.至于自旋涨落等的贡献也正在定量研究中.

当改变掺杂量时，可以发现 ρ_{ab} 保持温度线性行为仅在掺杂量很接近最佳掺杂量时.在接近反铁磁态的较低掺杂区，随温度变化曲线中有上翻行为.它对应着局域化的态中有某种形式的跳跃导电.这种上翻行为，在金属区的一些样品中也能见到.当再加大掺杂量进入欠掺杂区时，温度线性行为出现有拐点，在拐点处的温度记为 T^*.低于 T^* 温度，电阻率下降偏离 T^* 以上段的斜率.T^* 往往比超导转变温度高很多.现在搞清了它对应着赝能隙的打开，近费米能处的态密度明显减少.它已在许多物性中表现出来.如NMR、非弹性中子散射、电子比热容、光电导、红外响应、喇曼散射、光电子谱、隧道实验等.虽然，造成赝能隙打开的原因尚未弄明白，但是与之相伴随的电子预配对及相干，受到了人们的关注，见图6.2[6.2]，并参见参考文献[6.14].对于过掺杂样品，掺入空穴数多于最佳掺杂量，电阻率的数值下降(整体下移——相对于最佳掺杂样品).并在极端过掺杂样品中，已接近二次型 $A+BT^2$.同时超导电性已不出现.

在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 化合物中，在 ab 平面内还有明显的电阻率各向异性，这是由于CuO链中载流子的贡献.为了测量这个各向异性，必须制备无孪晶的单晶样品.对于最佳掺杂情形，电导率 σ_b(链方向)大约是 σ_a(垂直于链方向)的两倍.它们的温度变化行为很相似，表明 CuO_2 平面及CuO链上载流子有相同的弛豫时间(见图6.3)[6.3].有人从中估算出 CuO_2 平面及CuO链上的载流子比率.

ρ_c 问题也是几年来注目的焦点.ρ_c 比 ρ_{ab} 高出一个数量级甚至几个数量级.见图6.4[6.4]及表6.1[6.15].这个各向异性因子极大地

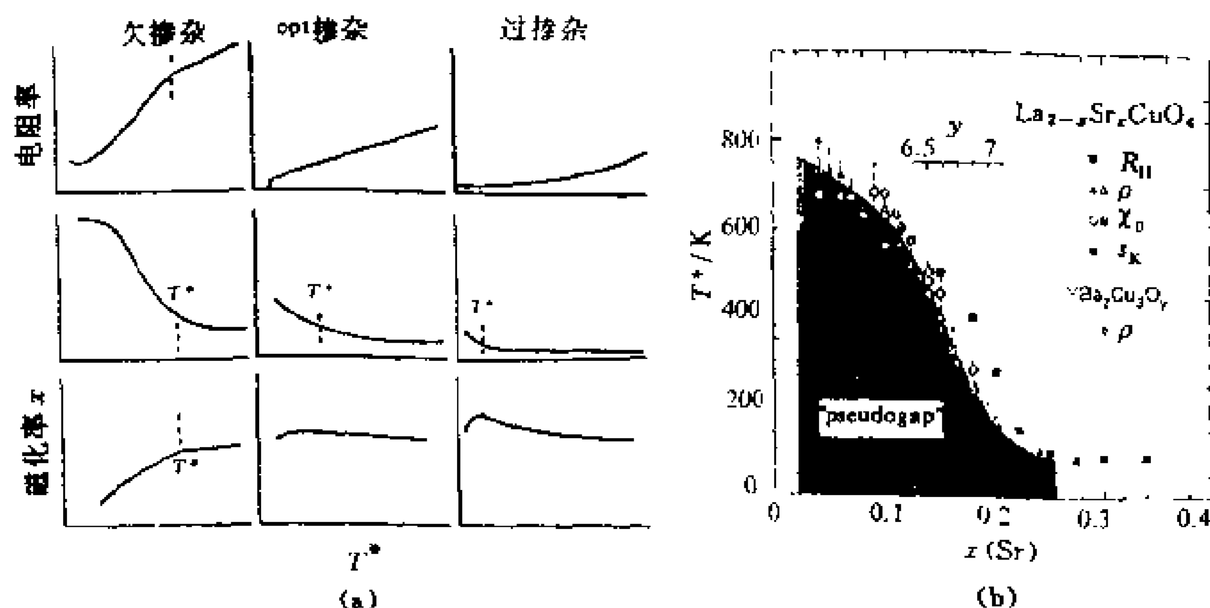


图6.2 赝能隙打开的温度 T^*

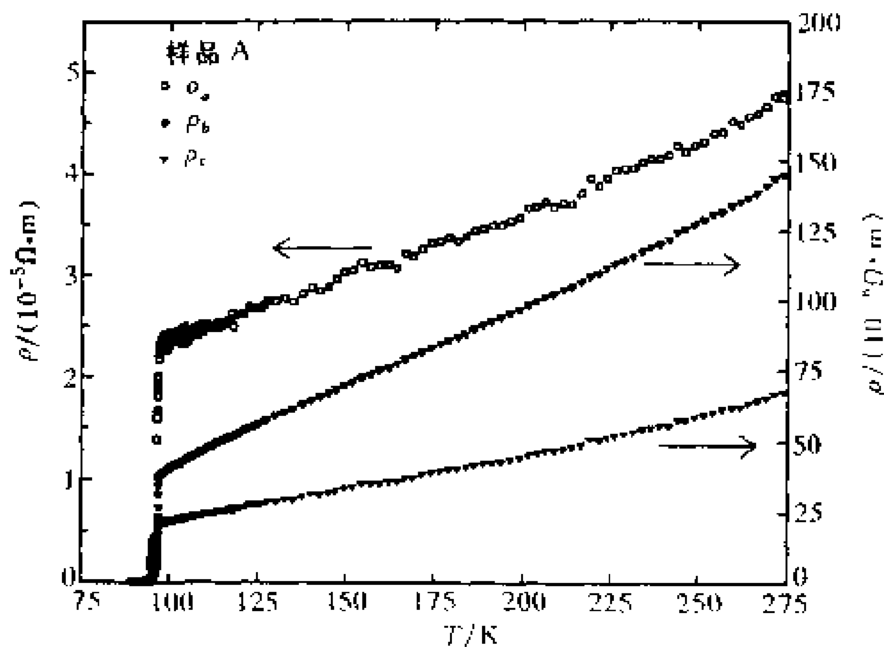


图6.3 CuO_2平面内 a、b 方向电阻率各向异性

依赖于各铜氧化物中相邻两个 CuO_2平面间的距离，问题集中在它的温度行为是金属性的还是半导体性的？随着样品质量的提高（包

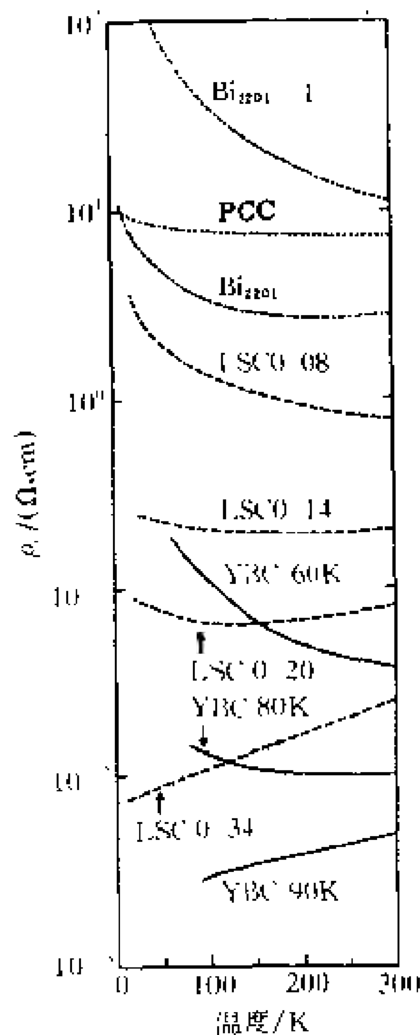


图6.4　垂直 CuO_2 平面方向的电阻率

表6.1　垂直于 CuO_2 平面方向的电阻率 ρ_c 及电阻率各向异性 ρ_c/ρ_{ab}

	T_c/K	$\rho_c(T\sim T_c)$/ ($10^{-5}\Omega\cdot m$)	$\alpha(\rho_c\sim T^{-\alpha})$	$\rho_c/\rho_{ab}(T\sim T_c)$
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	90	2.3～3.4	—1	57～64(ρ_c/ρ_a)
(无孪晶)				110～136(ρ_c/ρ_b)
$YBa_7Cu_3O_{6.93}$	90	3	—1	70
$YBa_2Cu_3O_{6.93}$	90	4	—1	40
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	90	8	—1	40
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	90	9～11	～1	140

续表

	T_c/K	$\rho_c(T\sim T_c)$/ $(10^{-5}\Omega\cdot m)$	$\alpha(\rho_c\sim T^{\alpha})$	$\rho_c/\rho_{ab}(T\sim T_c)$
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	80~91	17.5	>0	90
$YBa_2Cu_3O_{6.87}$	80	18	0<α<2	240
$YBa_2Cu_3O_{6.83}$	60	160	0<α<2	1600
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	60	150	>1	1300
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	50	850	>1	≈4000
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	87	13 000	≈1	$1\times10^5\sim8\times10^5$
$Bi_2Sr_2CuO_6$	6.5~8.5	16 000	0.52~1	$5\times10^4\sim2\times10^5$
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	105	75	<0	250
$Tl_2Ba_2CuO_6$	75	100	≈1.3	1500
$La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$	26	600	>0	1500
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	35	70	>0	1000
$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$	30	25	>0	500
$La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ (过掺杂)	0	2	<0	50~100
$Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$	—	1000	>0	—
$Nd_{1.84}Ce_{0.16}CuO_4$	—	1000~2000	<0	$5\times10^3\sim2\times10^4$

括单晶及取向膜),实验结果渐趋一致:ρ_c 随温度变化是金属性行为(这一结果对一类理论模型如 RVB 是不利的).精确的实验研究仍在继续中.金属行为的细节能用能带描写吗?$T\rightarrow0$的极限趋势如何?双 CuO_2层与单 CuO_2层行为有差别吗?以及与费米面形状细节的联系等,都是当前探察的重要的课题.

6.1.2 霍耳系数的温度特性

高温超导铜氧化物正常态中的另一个十分反常的性质是霍耳系数的温度行为.霍耳效应是载流子在互相垂直的电场和磁场作用下产生的磁场电效应.当外加电场平行于 x 方向(E_x),外加磁场强度平行于 z 方向(H_z)时,在 y 方向出现霍耳电场 E_y.霍耳系数定义为

$$R_H = E_y/j_xH_z,$$

式中 j_x 是沿外电场方向的电流密度.在具有球形费米面的近自由

电子模型中，可以导出 R_H 与载流子浓度成反比，即 $R_H=1/ne$，这里 n 是载流子浓度，e 是载流子的电荷. R_H 的正负和大小直接表征载流子的类型（空穴或电子，空穴为正，电子为负）和浓度. 但是高温超导体的霍耳效应比较复杂，尤其 R_H 与温度有关，随温度的上升而单调下降. 这里面包含着高温超导体中的电子偏离对常规金属适用的近自由电子模型. 复杂的费米面几何图形状也对这一偏离有贡献. 为了方便，通常定义一个参数 n_H，形式上满足

$$n_H = 1/eR_H.$$

对于常规金属，n_H 就是 n. 但是一般情形下它只是一个参量，由于包含着众多的信息因而缺乏简单明确的物理意义. 这里让我们先来看看 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中的 R_H 随掺杂 Sr 浓度 x 的变化情况. 根据实验确定的易价态模型



$$La(+3)Sr(+2)Cu(+2)O(-2),$$

当 La_2CuO_4 时，价态平衡方程为8(+)=8(−). La(+3)离子此时为闭壳电子结构，O(−2)也是闭壳. Cu(+2)对应着3d 壳层缺少一个电子. 或简单地说，它的最高能级 $d_{x^2-y^2}$ 只有一个电子占据，这就是通常所说的半满状态. La_2CuO_4 是反铁磁绝缘体. 是个强关联电子体系. 如果有另一个电子再出现在某个 Cu 离子位上，库仑排斥使其能量高出一个 U 值. 若通过掺杂使电子数增加，上面的能级对应的态上有电子占据. 若通过掺杂使电子数减少，下面的能级对应的态上有空穴出现. 用 Sr 置换 La 对应的是后一种情况，有空穴出现，空穴数正比于 x. 此时出现了导电行为，是空穴型导电. 霍耳效应测量出的有效电荷应该是 $n_H=x$（都按单胞体积中的粒子数来计算）. 实际的测量曲线见图6.5，可以看出当 $x<0.14$的低掺杂浓度区，$n_H>0$，且随温度增加而线性增长，满足 $n_H=x$. 即每个 Sr 原子取代 La 产生一个巡游空穴. 注意！！当 $x>0.15$时，n_H 增长迅速，极大的偏离 $n_H=x$ 直线（同时 T_c 逐渐下降）. 当 $x>0.25$后，R_H 的值变得很小（n_H 很大），$x=0.3$附近 R_H 变号，由（+）变为（−），超导性也完全消失. 这里表现出的反常是非常明显的.

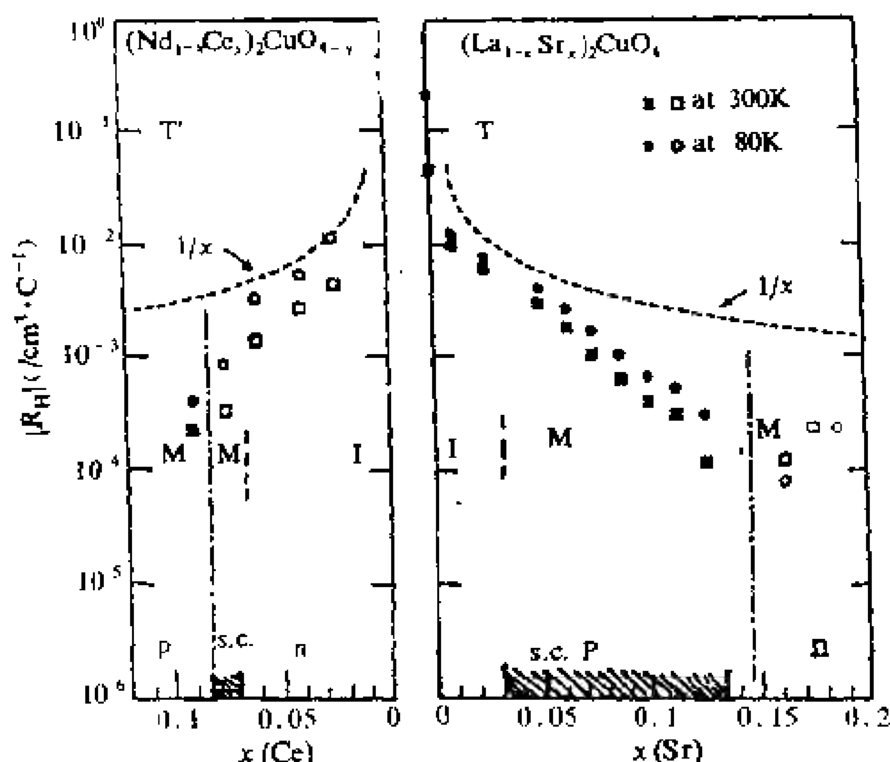


图6.5 P型及N型铜氧化物的霍耳系数[6.5]. p, n 表示霍耳系数的正、负；T, T' 表示结构类型；M 为金属相；T 为绝缘相；$s.c.$ 为超导区

上面引用的两能级图(或两能带图)，是莫特绝缘体为基础的简单模型.实验表明，高温超导铜氧化物是电荷转移型绝缘体，即下能级是对应氧的态，就是说氧的能级恰处在 $d_{x^2-y^2}$ 上下两个占据态之间的某处. Δ 表示氧的能级与铜的上能级之间的能量差，当 $\Delta > U$ 时，又回到 Mott 绝缘体情形.实际的情形比示意出的还要复杂，随着掺杂还有隙间态出现.这里就不详细介绍了.

比如，在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中随着氧含量的变化发生了空穴的产生和转移，(见第二章) CuO_2 平面上的巡游载流子(x)，应该能被霍耳效应装置测量到，正常行为是 $n_H = x$ 成立.实际测量的情况非常复杂.仅在 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$—$YBa_2Cu_3O_7$ 的样品中才出现可观的巡游载流子.测量曲线中还包含着其他信息，使得定量的标定载流子数量十分困难.其实更主要的困难还是由于霍耳系数随温度变化的

反常行为使得有效浓度 n_H 与载流子之间很难建立起简单的关系. 这方面的仔细研究已取得很大进展，我们不在这里详细介绍了.

高温超导体中的霍耳系数随温度变化的行为也很反常. 霍耳系数的正常行为应是与温度无关的. 实验表明，以 $YBa_2Cu_3O_7$ 为例，霍耳浓度 n_H 随温度线性增长，近似可表为 $n_H=\beta(T+T_0)$，其中 β, T_0 均为正的常数. 这一行为可以延伸至600 K，在高质量样品上，T_0 近为0. 图6.6给出了高质量单晶 $YBa_2Cu_3O_7$ 样品测试结果. 当磁场平行 c 轴方向，测出的是 CuO_2 平面内的霍耳系数，呈现非常好的温度线性行为，向低温外推可以看出 $T_0\approx0, R_H>0$. 磁场垂直于 c 轴方向的霍耳系数近乎与温度无关，但 $R_H<0$. 其他的高温超导铜氧化物的霍耳系数温度行为也有大量实验报导，虽然定量上不尽相同，但定性上是相似的. 实验工作者还作了许多有价值的经验概括：T_c 较高的样品其正常态的 dn_H/dT 较大，T_c 降低（如在 $YBa_2Cu_3O_7$ 中掺 Co）dn_H/dT 也单调减少. 虽然它们与超导机制的内在联系仍不清楚，但也能给人们一些启迪. 又如，有人得出，霍耳系数反常温度行为主要起因于霍耳电流的异常. 测量的霍耳角的数据可表示为

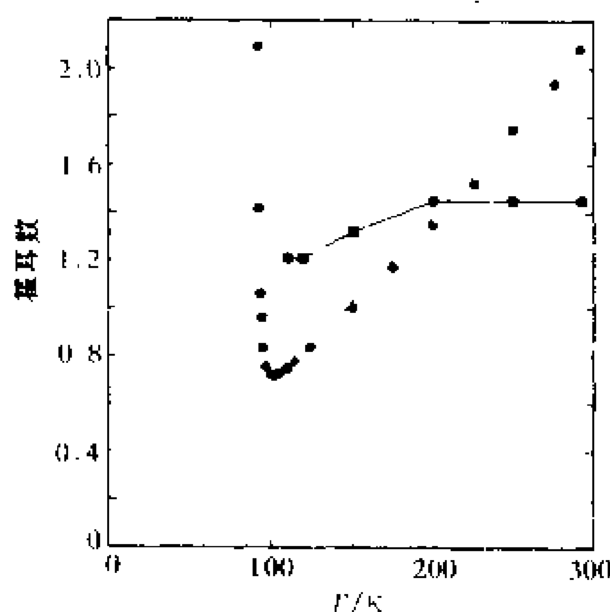
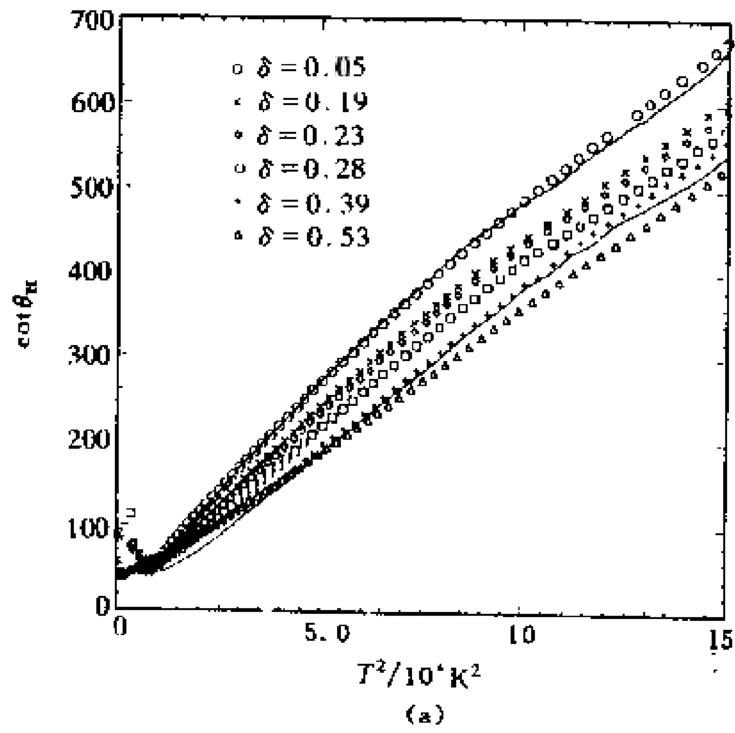


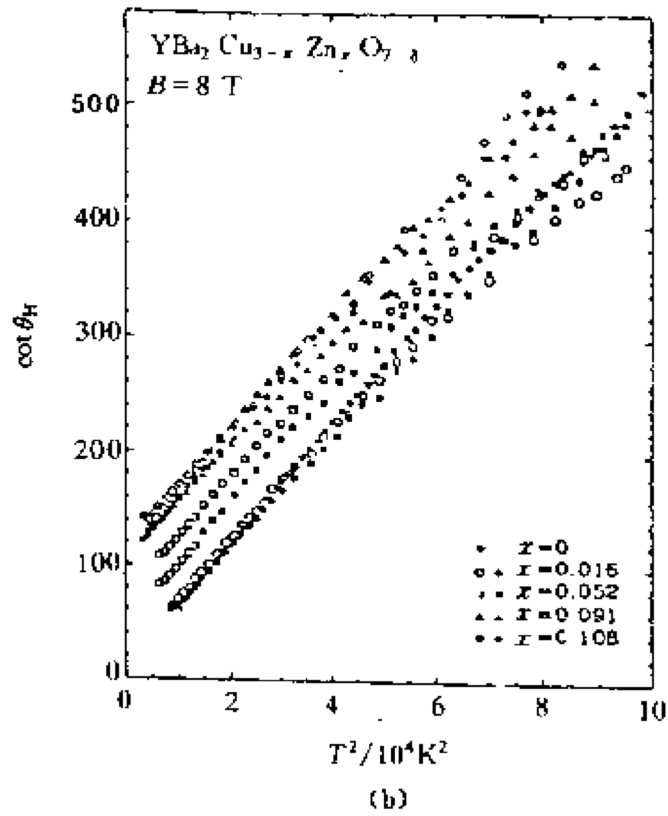
图6.6　Y 系样品霍耳数随温度的变化[6.61]，方块表示磁场在 ab 面内，圆圈表示磁场垂直 ab 面时的数据

$$\cot\theta_H=\sigma_a/\sigma_H=DT^2+C,$$

式中霍耳电导率 σ_H 是电导率张量的非对角元，与霍耳系数的关系是 $\sigma_H=HR_H\sigma_a\sigma_b$，$\sigma_a, \sigma_b$ 都是电导率张量的对角元（即平面直流电



(a)



(b)

图6.7 Y系样品霍耳角随温度的变化

导率）. C 和 D 是与温度无关的常数. 实验表明，D 与掺杂 x 无关，C 与掺杂有关，$C=\beta x$，是与无序有关的量，见图6.7[6.7]. 它强烈地表明相当简单的散射行为，可以猜想，常数项表示某种形式的剩余散射. 如人们预期的，当 CuO_2平面用 Zn 置换时，提供出弹性散射中心，使与温度无关的散射增加，如在图6.7(b)中可以看到的. T^2 项明显地表示某种形式的本征的与温度有关的散射. 当空穴掺杂量进入相图中的金属区，跨越金属区（$\delta=0.53\sim0.05$），霍耳角大约增加一倍（见图6.7(a)）. 同时保持基本不变的温度依赖. 可以证明 $\tan\Theta_H=R_HB/\rho$，它等于$\overline{\omega_c\tau}$，是个加权平均. ω_c 为磁场中电子轨道的回旋频率（$\omega_c=eB/m^*$，B 表示磁场），τ 是弛豫时间. 可以估算，在室温附近，取 $m^*=4.5\,m_e$（取自电子比热拟合值），费米速度取为 $v_F=1.6\times10^5$ m/s，$\omega_c\tau$ 值对应于一个很短的平均自由程 $l\approx1$ nm. 这些数据告诉我们，与金属 Cu 中相应的以声子为主导的散射相比较，在那里平均自由程为50 nm，这比铜氧化物中的大得很多. 它显明地表明在铜氧化物输运中，主导的散射是电子与电子散射.

另一个值得提出来的问题是霍耳系数的符号（正负）问题. 它随组分或温度变化而变号的问题仍然是一个谜. 结合费米面的常规对应，以及费米面的大小（或曰包围的体积）随组分变化不大的事实. 这个问题仍是大多数理论未能给予说明的一个最为困难的问题.

6.1.3 红外电导

光学方面的测量也对电荷激发的特征提供出丰富的信息. 前面已经介绍过角分辨光电子发射谱能提供费米面形状和体积的拓扑性质. 光电导也可以给出费米面附近低能元激发和电荷载流子的动力学特征. 其他还有喇曼谱可以提供电子元激发及电子-声子耦合的信息. 下面我们简单介绍一下光电导谱. 对于光在单晶上垂直入射的反射率的测量可以提供出依赖于频率的电导率 $\sigma(\omega)$的

重要信息.前面所述的直流测量获得的电阻率的信息,只是这里要介绍的一个极端情形($\omega \to 0$).这种光学测量虽不能直接测量电导率,但可以通过折射率 $N(\omega)$建立起光学可测量的振幅 $\gamma(\omega)$、相位 $\theta(\omega)$和介电函数 $\varepsilon(\omega)$的联系:

$$\gamma(\omega)\exp[i\theta(\omega)] = [N(\omega) - 1]/[N(\omega) + 1],$$

$$\varepsilon(\omega) = N^2(\omega),$$

$$\sigma(\omega) = - i\omega[\varepsilon(\omega) - 1]/4\pi,$$

式中 $\sigma(\omega)$是复电导率,$\sigma(\omega)=\sigma_1(\omega)+i\sigma_2(\omega)$.我们只讨论实部.图6.8[6.8]给出从光反射推算出的 $\sigma_1(\omega)$.以下简单记为 $\sigma(\omega)$.图中给出了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在100 K 温度下的几个含氧量不同的样品的

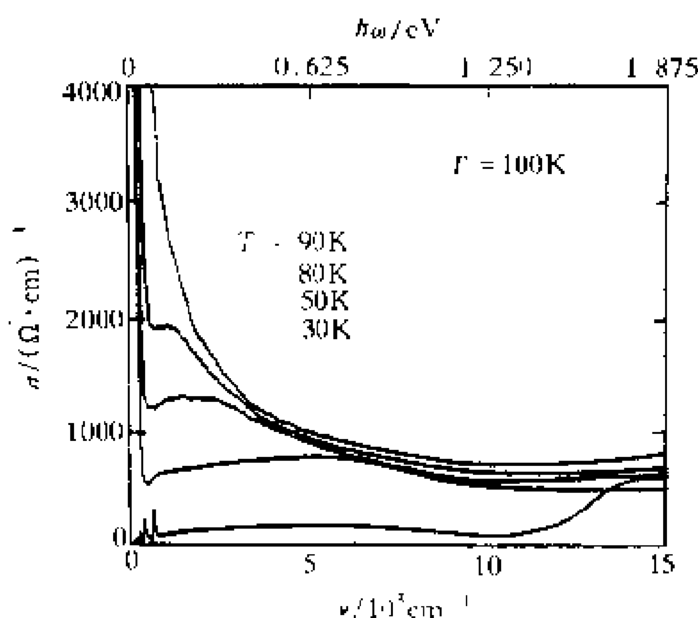


图6.8　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的红外光电导

结果.表现出了 $\sigma(\omega)$的系列变化:从绝缘样品到好的超导样品的演变.首先看一下绝缘样品(图中最下面一条曲线)的情形,它具有宽带绝缘体的基本特征.在 $\omega=0$处没有表征自由载流子的电导率峰$\sigma(\omega)$.从 $\omega\approx1.7$ eV 开始的明显上升来源于带间跃迁,表明其电荷转移型能隙宽度约为1.7 eV.在1.7 eV 以下 $\sigma(\omega)$的扁平行为一般认为不是 CuO_2平面的本征行为,远红外低频区 $\sigma(\omega)$的一些

精细结构来自光学声子的贡献.当氧含量增加到6.4～6.5时发生绝缘体→金属转变.随着氧含量的进一步增加,T_c逐渐提高,其$\sigma(\omega)$曲线在图中依次上升.最上面一条曲线对应于$YBa_2Cu_3O_7$,$T_c=90$ K 的样品.容易看出,这几条金属相的$\sigma(\omega)$的曲线至少包括两个分量:以$\omega=0$为中心的一个狭窄尖峰和从低频率一直延伸到2 eV 的宽阔分量.通常低频端$\sigma(\omega)$的尖峰应满足德鲁得公式

$$\sigma(\omega) = \omega_p^2\tau/4\pi(1 + \omega^2\tau^2),$$

这里$\omega_p=[4\pi ne^2/m^*]^{1/2}$是等离子频率,$\tau$是与频率无关的准粒子寿命.上式在$\omega=0$的极限恰好是直流电导率的公式$\sigma=ne^2\tau/m^*$,因而$\tau$可以由直流电导率决定.但是简单德鲁得公式对$\sigma(\omega)$实验曲线的拟合很不理想,尤其在$\omega\gg k_BT$的中红外频区,实验曲线比德鲁得公式结果的下降要缓慢得多.解释实验$\sigma(\omega)$曲线,特别是中红外频区的异常行为的一个唯象方法是在德鲁得公式基础上引入随频率变化的散射率$1/\tau(\omega,T)$.一个与实验拟合的公式是:

$$(\hbar/\tau)^2 = (\alpha k_BT)^2 + (\beta\hbar\omega)^2,$$

式中α和β是数量级为1的常数.公式右方的第一项表示载流子与低频元激发(如声子)的作用,第二项表示与远大于声子频率的元激发的作用.

6.1.4 喇曼光谱

喇曼光谱涉及两个光子:一个射入,另一个被晶体非弹性地散射放出,并伴随着声子或磁波子的产生和湮灭,或伴随着电子的元激发.我们这里只想强调指出,为了拟合电子喇曼散射谱的反常行为,对散射弛豫率$\Gamma(\omega,T)$也需要两项:

$$\Gamma(\omega,T)^2 = (\alpha k_BT)^2 + (\beta\hbar\omega)^2.$$

这与前面修正的德鲁得公式是完全相同的.唯象公式形式上的相同,似乎表明光电导和电子喇曼散射的两种反常行为有相同的起因.另外喇曼光谱中某些声子峰谱线,如 Ba 的116 cm^{-1}、模、反相

位的平面氧模340 cm^{-1}，具有 Fano 类型的不对称性. 通常归因于电子-声子耦合作用存在的证据(见图6.9)当然还不能确定电声作用在超导机制中的相对重要性. $YBa_2Cu_3O_7$无孪晶单晶的喇曼光谱实验还进一步给出偏振测量沿 a,b 方向的不同情形. 结论是沿 CuO 链有附加的较强的电子散射作用. 结合光电导测量给出的 CuO 链和 CuO_2平面上载流子各占一半的估算，以及最近测量中给出的 CuO 链载流子对费米面有贡献、但巡游性很差的实验结果，这些对于我们在参考文献[6.10]中所指出的载流子分布的图象是进一步的补充和支持.

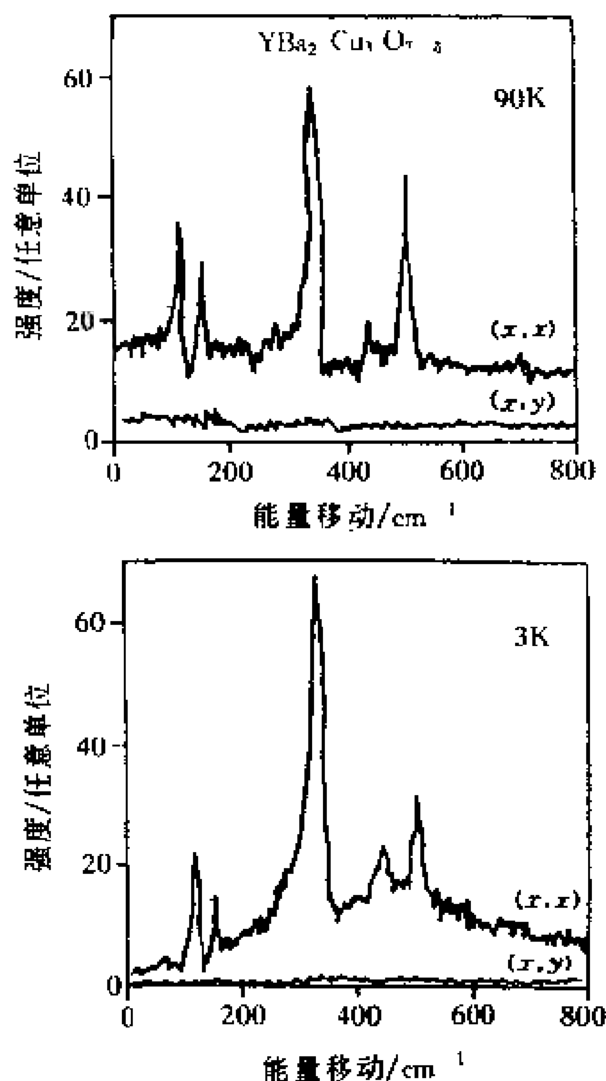


图6.9 喇曼光谱. (x,x),(x,y)表示测量的几何配置

6.1.5 隧道电导

与电子散射或电子寿命密切相关的输运性质还有温差电动势、热导和隧道电导等. 对它们的研究也获得了可贵的信息. 这里不打算详细谈论隧道电导. 电子隧道谱很久以来一直是探察费米面附近低能元激发的基本实验手段. 可以研究的超导性质有：能隙及其各

向异性，能隙边缘态密度峰的高低，还有能隙内的非零电导等. 对高温超导体正常态区域观察到了隧道电导异常. 但是，目前存在着困难，原因是表面活性和很短的相干长度 ξ. 为了确保测量到本征的态密度，需要十分小心. 隧道结质量的不确定性，导致当前文献中隧道数据的严重分歧.

6.1.6 奈特位移和自旋点阵弛豫

在第四章中我们更多侧重在中子散射、χ 的测量关于自旋交换关联的信息. 实际上 NMR，NQR 也为我们提供了重要的磁性反常现象. 从局域探测的视角给出了重要的补充信息. 下面简述奈特位移 K_s 和自旋点阵弛豫率 $1/T_1$ 的一些结果.

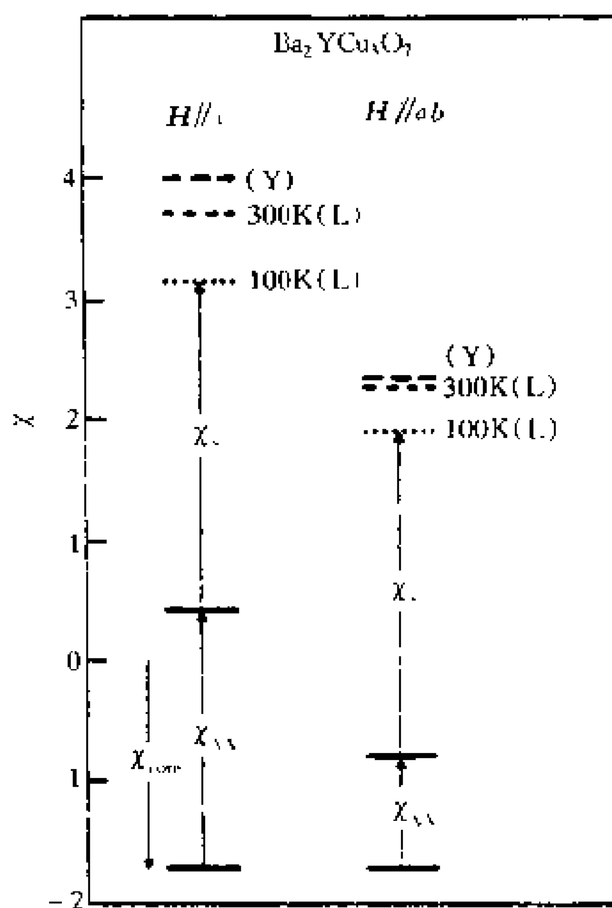


图6.10 磁化率的分解[6.10]

电子自旋磁化率 χ_s 是一个十分重要的物理量. 对它的直接测量是比较困难的，特别是它随温度的变化行为. 要估算和扣除许多同时出现的贡献：范费莱克(Van Vleck)轨道贡献 χ_{VV}、闭壳离子实的抗磁贡献 χ_{core} 和磁性杂质离子的贡献(见图6.10[6.11]).

NMR 共振频率的奈特位移是核自旋与价电子自旋之间的超精细作用所致. 它与电子自旋磁化率相对应. 核自旋与价电子自旋

的互作用可以等价为价电子平均自旋磁化导致一个内磁场,对外加磁场进行修正.因而这个修正应该正比于平均自旋磁化 $M_s=\chi_s H$,即奈特位移正比于 χ_s.可定量的表示为

$$k_s = a\chi_s/\gamma_n\gamma_e\hbar,$$

式中 γ_n,γ_e,a 分别是核的旋磁比、电子的旋磁比和超精细耦合常数.a 对不同的核有不同的值,它的各向异性导致 k_s 和 χ_s 之间的复杂依赖关系.关于耦合模型及其细节我们不在这里介绍.这里强调指出,χ_s 是与温度有关的,它不像朗道费米液体理论所预言的常数行为.并且 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 超导样品($T_c\approx 90$ K)显现出的 Cu(2)、O(2,3)及 Y 核的 k_s(即 χ_s)有相似的温度行为.有人据此而主张自旋元激发是单分量的.

NMR 还为我们提供了自旋点阵弛豫率 $1/T_1$.它表征自旋磁化强度从偏离平衡态的状态趋向于平衡值 M_0 的平均速率

$$\mathrm{d}M(t)/\mathrm{d}t = (M_0 - M(t))/T_1,$$

T_1 又称为自旋点阵弛豫时间.根据散射理论可知

$$T_1 T k_s^2 = C,$$

常数 C 与电子-电子之间相互作用强弱有关.这就是著名的科林加关系.在高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 正常态中观察到的反常行为主要表现为:Cu(2)和 O(2,3)的 $1/T_1$ 有很不同的温度行为(见图6.11).

Cu(2)的 $1/T_1$ 对温度的依赖较弱,大大偏离科林加(Korringa)关系,偏离主要发生在 $T>T_c$(=100~50 K)的区域.可以用

$$1/T_1 \propto a + bT$$

来表示.a,b 是与温度无关的常数.O(2,3)和 Y 核的 T_1 定性地符合科林加关系.这个情况与奈特位移给出的信息相反,似乎并不支持自旋单分量元激发模型.

还有,60 K 超导体与90 K 超导体 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 两类样品的正

常态$1/T_1$温度变化行为差别很大.

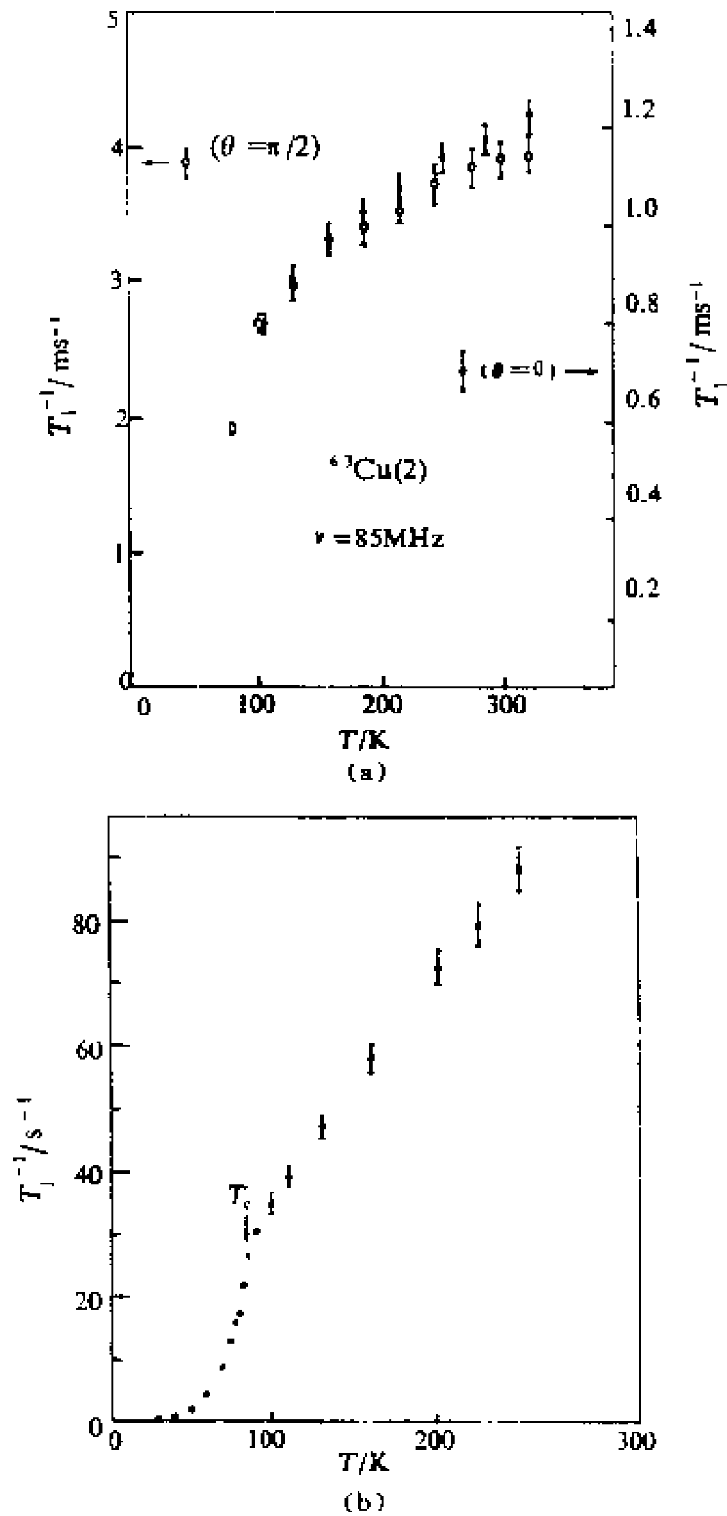


图6.11 (a)自旋点阵弛豫率,Cu(2)位[5,12];(b) O(2,3)位[6,13]

在超导态中也有反常.自旋点阵弛豫与传统的 s 波超导体不同,没有 BCS 理论预言的相干峰;随温度下降的变化不是指数率而是幂率行为(参见第七章).

上述反常行为与自旋能隙的存在及 d 波配对的关系是目前研究的热点之一.

6.2 非常规费米液体行为的分析研究

在高温超导铜氧化物实验发现的激励下,近几年来,人们沿着不同的方向精心地研究多体物理学.在研究多电子系统的物理性质时常规多体方法的失效,是由于电子间的相互作用特别强,达到了传导电子带宽的量级甚至更大.在50年代,苏联科学家朗道提出的费米液体理论,是对相互作用电子系统的一个唯象学的描写.朗道费米液体理论使人们能够理解在真实金属中的元激发为什么可以在弱相互作用电子气体图象的框架中被较好地描写.多体理论以及朗道费米液体理论受到限制的最明显的例子出现在过渡金属氧化物系统中.在那里能带是窄能带,电子间的相互作用强.这些材料的物性不能用常规的朗道费米液体理论来描述,包括绝缘性、磁性甚至金属相等.这些限制的存在,是采用 Hubbard 模型进行研究的主要原因.Hubbard 模型取用了一个简单的强相互作用哈密顿量.目前对 Hubbard 模型的完全严格解,当超出一维情形时,仍是非常困难的.往往需要配合数值计算.其他非朗道费米液体的例子还有准一维和二维有机或无机金属导体、近金属-绝缘转变的掺杂半导体,以及金属稀土和锕系重费米子化合物.

朗道费米液体理论的要点可概括为以下几点:

(1) 存在着无相互作用系统的单粒子激发和相互作用系统的准粒子激发之间的一一对应.

(2) 存在着由一组朗道参数定义的准粒子间的剩余相互作用.这个仅存的也就是最重要的相互作用是向前散射的零动量转

移相互作用.

(3) 动量分布有一个不连续性,这个不连续性的数量用 Z 表示,并由它定义费米面. Z 函数度量准粒子的谱权重. 激发特征频率可以被分成两部分. 一部分是无相互作用单粒子激发的残留部分,它的权重是 Z,在频率分布中是一个峰,中心位于用有效质量表征的准粒子能量处. 另一部分是非相干部分,其权重是 $1-Z$,分布在一个很宽的频率区域上. 准粒子峰的宽度量度准粒子的寿命(倒数). 当接近费米面时,峰宽度趋向于零,准粒子寿命趋向于无穷大. 可以说,费米液体描述相互作用系统低能单粒子激发以及低能的集体模式.

与之相关的是,费米液体的存在意味着有费米面的存在. 反之,就不一定正确. 因为在动量空间中的一个面上某些可观测性质的不连续性并不意味着费米液体的存在. 费米液体的全部性质都已在 ^{3}He 的正常态中观测到了,在那里,朗道参数已由实验完全确定下来. 许多简单金属也表现出费米液体样的行为.

在模型系统中向朗道费米液体理论提出挑战的是一维系统. 准一维金属有机或无机导体是一维模型的原型. 在一维情形中,任意强度的相互作用都使费米液体理论失效. 明显的非零动量转移导致准粒子的湮灭,$Z=0$,人们发现低能元激发是集体的玻色电荷和自旋的涨落,而不是离散的准粒子. 一维的特殊行为归因于一维相空间中费米面的离散结构,即一维费米面由两个点组成. 费米面的这种离散结构,引入了一个附加的守恒率(我们不在这里详谈),导致自旋和电荷激发的去耦合,这就是被称为"自旋电荷分离"的概念及其本源. 它是一维电子气的特性. 它的含意是令人吃惊的: 如果人们在基态中放入一个额外的粒子(电荷为1自旋为1/2)到某一位置上,电荷和自旋密度将以不同的速度移动. 经过一段时间后,他们分别处于不同的位置. 在这种情形下,人们无法得到 $Z\neq0$ 的准粒子. "Luttinger 液体"的称谓是作为费米液体的一维相似物或对立物面引入的. 因为目前文献中这个名词频繁的出

现，这里有必要列出它的基本属性以供参考.

Luttinger 液体是具有有限压缩率和有限德鲁得权重的一个金属相，它还有如下特性：

(1) 自旋电荷分离；

(2) 连续的动量分布，在费米面处的奇异性可表为 $\mathrm{sgn}(k-k_F)|k-k_F|^{\alpha}$；

(3) 态密度具有相似的奇异性 $N(\omega)\propto\omega^{\alpha}$；

(4) 集体玻色电荷和自旋密度模式的电荷和自旋密度响应；

(5) 响应函数中的幂率奇异性.

高温超导铜氧化物正常态的金属性质在许多方面不是朗道费米液体样的. 这个情况使得 P. W. 安德森认为二维强关联电子系统行为像 Luttinger 液体. 这就是说：不存在电子样的准粒子，$Z=0$、并且电荷和自旋分离而成为自旋子和空穴子元激发. 二维体系中朗道费米液体理论失效，应该包含某种奇异的相互作用. 虽然安德森给出了定性的论证，但仍缺乏像一维情形那样完全的严格证明. 这需要某种非微扰数学方法. 尽管如此，安德森的理论引伸出的正常态行为，在许多方面是与实验一致的. 这个理论急切需要实验的支持，主要是有关两种分离的元激发存在的直接证据.

从唯象学角度研究正常态反常的、以二维"边缘(marginal)"概念为基础的所谓边缘费米液体理论，近期的进展值得重视. 它的基本的假设是用温度取代费米能作为低能的能量标度. 由之而出现低能自旋和电荷涨落的增强态密度. 并且当与单粒子激发相耦合时，单粒子激发整体地变成为在费米面处是"非相干"的. 由此，$Z\rightarrow 0$这一点就足以导出大部分正常态反常行为. 理论在整个温区均成立，包括零温 $T=0$. 不存在一个向朗道费米液体理论过渡的转变温度. 这个唯象学的边缘费米液体理论近期关于其微观本源及超导理论的研究进展是值得重视的.

除了密切相关于超导的"非费米液体理论"，还有一些并不主要是着眼于超导的，至少目前尚未达到这一阶段的研究，它们是：

微扰重整化群方法、扩展的杂质近藤问题、规范理论、半满朗道能级问题的研究等等. 我们不能在这里一一详述，但都是值得我们关注的. 比如，多沟道近藤模型，最简单的情形是自旋1/2的杂质耦合两个轨道沟道，俘获两个电子，具有净磁矩 $\mathscr{S}=-1/2$. 这样就有了一个 $\mathscr{S}$ 间的弱反铁磁近藤耦合和费米海. 由于其不稳定性，可以出现非费米液体行为，因为它的局域性质不是费米液体样的，也出现自旋-电荷分离. 有人在这个框架下，探察是否能成为边缘费米液体唯象低能标度的本源. 这个研究还开辟了将单杂质近藤问题与近藤点阵模型的求解问题相联系的可能性，并进而将杂质模型与扩展的 Hubbard 模型结合去探察高温超导铜氧化物. 这个理论的不稳定不动点(临界点)问题仍是一个待解决的问题.

坚持常规费米液体理论观点的一派，认为尽管高温超导体正常态有许多反常性质，但是它们只是"定量的偏离"而不是定性的偏离了朗道费米液体理论. 或者说，基态仍是朗道费米液体态. 他们认为是相似于重费米子金属，这种强关联体系具有费米液体基态，尽管其电子有效质量很大、质量重整化因子很小，$Z=m/m^*$ 约为 $10^{-3}\sim10^{-2}$. 该系统存在一个特征相干温度 T_{coh} 约为 $1\sim10\,K$，在 $T<T_{coh}$ 的低温范围，系统性质呈现费米液体行为；而在高于 T_{coh} 的温区，系统表现出非费米液体的反常行为. 他们强调的是高温超导铜氧化物的一些反常性质，在重费米子金属中也存在且十分相似，如电阻率的线性温度行为、霍耳系数随温度的反常变化和 NMR 中自旋点阵弛豫的非科林加行为等. 因而他们认为高温超导铜氧化物可看作为一个类似于重费米子金属的强关联体系，其特征转变温度 T_{coh} 比重费米子体系中要高两个数量级. 由于在高温超导铜氧化物中尚未观察到 T_{coh} 的存在，因而他们仍需假设 $T_{coh}<T_c$(超导转变温度)，即表现正常费米液体行为的温度区域完全被超导相覆盖了. 属于这一派的最著名的是反铁磁费米液体理论，虽然是唯象的理论. 它们主要考虑与磁不稳定性相关的反铁磁自旋涨落. 它是针对 NMR 实验而建立的，目前仍在完善之中.

属于这类的还有局域费米液体理论、蜂巢状费米液体理论等.

总之,为了研究非费米液体行为,正在发展超出传统微扰论和平均场的方法.从实验方面说,许多系统是密切相关的,包括在研究量子霍耳效应使用的半导体异质"器件"、金属稀土或锕系重费米子化合物以及许多无机和有机的准一维和二维金属系统.将它们对照,甚至综合在一起进行考察,一定会使人们站得更高,认识得更深入.

参考文献

6.1 B. Batlogg et al, "Electronic Proporties of High Tc Superconductors,the Normal and the Superconducting state" "eds. Kuqmany et al, Springer-Verlag 1992

6.2 B. Batloogg Physica, C235—240, (1990)130

6.3 T. A. Friedmann. et al, Phys Rew, B42(1990)6217

6.4 T. Ito et al, Nature, 350(1991)596

6.5 S. Uchida Strong Correlation and Supercomductivity". Eds. H. Fukuyana et al, (Springer Verlag 1989)p. 19.

6.6 N. P. Ong in Physical Properties of High Temperatun Superconductors Ⅱ" ed by D. M. Ginsberg(World Scientific,Singapore 1990)p. 460

6.7 T. R. Chien et al, Phys. Rev. Lett. ,67(1991)2088

6.8 J. Orenstein et al,Phys. Rev. ,B42(1990)6342

6.9 M. V. Klein, in "Strong Correlation and Superconductivity" eds H. Fukuyama. et al,(Springer Verlag 1989)p. 226

6.10 Yupeng Wang, HanRushan. Zhaobin Su. Phys Rev. , B50(1994)10350

6.11 B. Batlogg in "High Temperature Superconductivity" " Proc. At los Alamos 1989. p. 45

6.12 T. Walstedt in "Mechanisms of High Temperatun Superconductivity" H. Kamimura et al, Springer Verlag 1989,p. 317

6.13 P. C. Hammel. Phys. Rev Lett. , 63(1989)1992

6.14 G. Blumberg et al, Science, 278(1997)1427

6.15 S. L. Cooper. K. E. Gray. in Physcial Properties of High Temperature Supercor.-ductors Ⅳ (World Scientific, Singapore 1994)p. 74

第七章　超导态的反常特性

7.1　概述及常规 BCS 图象的修正

前几章中介绍了输运性质、光学性质和磁学性质，充分表明高温超导铜氧化物的正常态有许多不同于常规费米液体图象的反常行为. 如何解释这些行为，仍是目前有很大争议的课题，焦点是：朗道费米液体理论能否适用于对高温超导铜氧化物正常态的描述？要联系起超导微观机制的研究，还必须了解高温超导铜氧化物超导态中的行为，超导态的性质包括的内容很广，我们只介绍与常规超导体相比有显著不同的主要性质.

载流子配对，在高温超导体发现不久就在实验上被证实了，不论是空穴型的还是电子型的，超导体的有效电荷 $e^*=2e$. 用 Rf SQUID（射频超导量子干涉器件），测量磁通量子化，给出了磁通量子 $\varphi_0=(0.97\pm0.04)\,h/2e$ 的结果. Little-Parks 振荡实验测量给出 $\varphi_0=h/2e$，误差小于6%. 微波感应台阶的标号及频率关系测出的是电子对在隧道结中的转移. 安德列耶夫（Andreev）反射实验更进而证实配对电子具有相反的动量和自旋. 总之，所有这些判定性实验都确证：高温超导体仍然是载流子配对组成凝聚体的超导态，关于这一点人们取得了共识，但是能隙、配对的中介物等仍是目前研究的热点问题.

与常规超导体（低 T_c 超导体）相比，高温超导铜氧化物的超导态的性质，有着显著的不同，概括地说有以下几个主要方面.

(1) 具有高的超导转变温度. 它意味着在 T_c 附近有显著的热涨落，转变为配对态需要提供足够的吸引作用. 目前 T_c 远远超出

BCS 理论预期的上限值(30～40 K).

(2) 有很高的上临界场,很短的相干长度,以 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$为例

$$\xi_{ab}(0)=1.2\sim1.6\,\text{nm},$$
$$\xi_{c}(0)=0.15\sim0.3\,\text{nm}.$$

这是通过临界磁场 $H_{c2}^{/\!/}(0)$和 $H_{c2}^{\perp}(0)$的测量而推算出来的,即根据各向异性 G-L 方程推算出来的. H_{c2}及其随温度变化的测量仍有许多待解决的问题,但从测量中获得的相干长度很短的结果,非常令人迷惑不解. 由于相干长度很短,超导体样品在局部区域中偏离于化学计量配比,对其超导电性的影响变得严重起来. 对局部的缺陷、杂质也应该是敏感的. 最近,先配对后相干凝聚的可能性也引起关注.

(3) 穿透深度 λ 虽然与常规超导体有相同的数量级,例如 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中

$$\lambda_{ab}(0)\approx130\sim180\,\text{nm},$$
$$\lambda_{c}(0)\approx500\sim800\,\text{nm},$$

但是 $\kappa=\lambda/\xi$, κ 很大,因此高温超导体是一种极端的第二类超导体.

(4) 超导能隙 Δ 有严重的各向异性,不同于 BCS 的 s 波各向同性情形. 有越来越多的证据表明,$\Delta(\boldsymbol{k})$有节点存在,虽然尚未最后定论,但是支持以 d 波为主的混合型的证据逐渐增多.

(5) 由结构的各向异性决定的临界磁场、临界电流密度、穿透深度及相干长度等的强烈各向异性,即垂直于 CuO_2平面和平行于 CuO_2平面的行为有显著差别. 有可能在决定超导机制中扮演角色. 在应用中也应扮演角色. 例如二维至三维的跨越问题;钉扎的各向异性及纽绞问题等都应认真对待.

(6) 配对机制中电子-声子作用仍应起作用,但未必是决定性的. 电子-电子关联的某种机制应是主要的配对原因.

我们再就一些细节做些补充. 下面是以"BCS 理论能否吻合

测量数据”为贯穿线索进行考察的. 虽然实验观测偏离原始形式的BCS理论,但是有些人还是不认为应该建立全新的理论. 这些人以BCS理论为出发点,多种方式进行修正,企图适用于铜氧化物. 虽然他们的观点与另一派持电子强关联观点的人严重对立,他们的努力也不是没有根据的. 而且当没有一种观点或理论能与实验完全吻合时,本章中以修正了的BCS理论为主线剖析实验数据,将会较自然地认识实验反常的状况以及超导理论面临的严重困难.

对BCS理论进行一些修正,是相当明显而自然的. 例如铜氧化物的严重各向异性,必须有BCS的各向异性形式. 作为理论出发点的费米面,应该是像个平行c轴的管状物,沿c方向几乎无色散,对应着沿c方向的局域化. 加上c方向的相干长度小于单胞尺度的量级,表明层间的耦合是弱的,允许有大的相涨落. 而且因为隧穿实验在相干长度范围将样品的性质“平均”掉,铜氧化物解理表面头一二层,不能代表“体”的性质. 获得的隧穿数据,沿c方向是不可靠的. 在层内相干程度ξ_{ab}也是短的,大约为2 nm,比常规超导体短得多,也带来严重的后果,如,序参量在很小的区域上的热涨落已变得很重要. 局域缺陷如掺杂原子及氧空位,对序参数可以有很强的局域效应. 例如LaSr化合物中CuO_2平面内对应半径为ξ_{ab}的圆,仅包含四个Sr^{2+}离子. 这个数的统计涨落意味着空穴浓度和超导性质将明显地“逐点不同”,我们不能再把铜氧化物看成为均匀的.

在常规超导体中,元激发通常主要是被杂质散射. 对这种弹性散射,平均自由程与在正常态中的是相同的,且与温度无关. 许多基于BCS的计算就是作了这样的假设. 然而在铜氧化物中,主要的散射,在正常态中通常是非弹性的,主要是电子-电子散射. 这种散射,在超导态中将有很大变化,并强烈地随温度变化,参与散射的元激发的数目是十分不同的,相干因子也是十分不同的.

BCS理论的最简单的形式导致态密度中有确定的能隙. 在能

隙的上边界处，态密度有个很尖锐的峰. 然而在铜氧化物中，我们发现大量的证据表明，在低温有较低能量的激发. 有许多理由说明 BCS 理论必须修改. 例如隙的各向异性(d 波对称隙的节点)效应及强耦合效应将使清晰的能隙变模糊. 短相干长度意味着隙参数在缺陷附近变化很大，导致局域化的低能激发.

另一个导致激发谱改变的因素是磁有序的存在. 母化合物是反铁磁绝缘体. 在其内电子自由度需要用自旋波表示. 自旋波是波色子. 当空穴掺入量增加时，多余的空穴最终变成巡游的，长程磁有序消失，短程磁涨落仍存在. 我们不清楚的问题是，代表自旋自由度的这些涨落，还可以看成是与自由传播粒子无关的玻色自旋自由度呢，还是应认为它们是伴随着局域反铁磁有序上的屏蔽空穴，与传导电子一起运动. 无论是哪一种情形，我们都应该预期激发谱是与掺杂量及温度有关的，至少部分地与 BCS 谱是不同的.

请记住这里除了回避了高 T_c 这个难题外，也暂不考虑非费米液体的电子态特征，仅在 BCS 类型波函数的基础上，考虑不同于电子-声子机制的其他吸引机制. 这样设定的"超导模型"，已经与标准 BCS 弱耦合情形很不相同了. 当面对反常现象时，各种修正方案似乎能将 BCS 理论所受的有些挑战，表面上缓解，但有些仍是严重的. 至于对于 BCS 理论的重大修改方案我们将在下章中介绍.

7.2 电子热容

在铜氧化物中电子热容较小，在 T_c 处仅为声子热容的约1%，因而很难测量. 最好的结果是用差分量热法测得的. 例如，测量 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$与 $YBa_2Cu_3O_6$之差. 利用了 $YBa_2Cu_3O_6$中电子热容更小，并适当地对声子热容随掺杂的改变，作一定的修正. 其结果示于图 7.1 (a) 中.

图7.1(a)中给出了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$一系列样品的结果(即一系

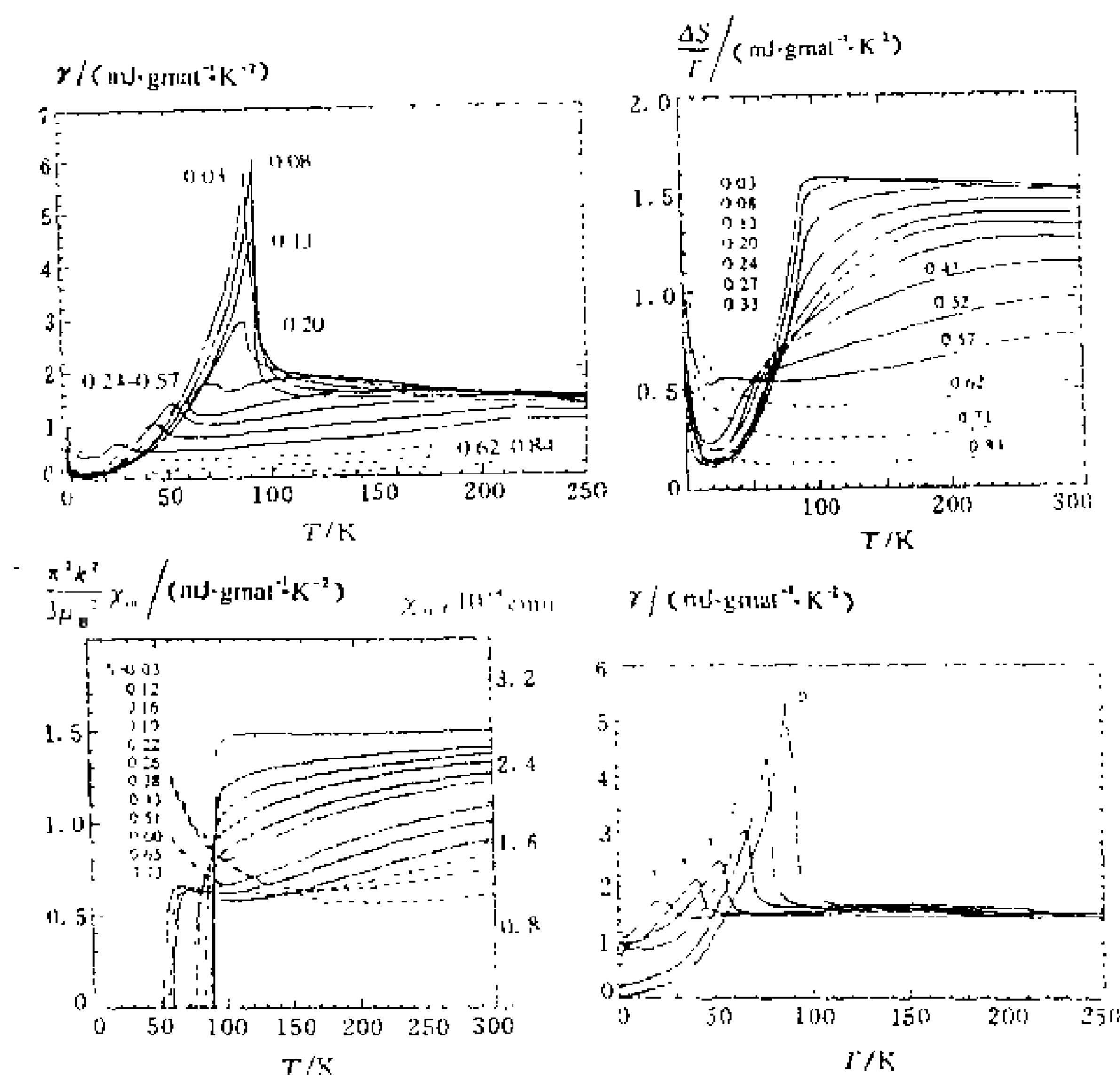


图 7.1 (a)$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(δ=0.03～0.84)电子热容(=C_{el}/T)随温度 T 的变化，虚线给出的是绝缘样品的结果；(b) 与(a)中数据相对应着的电子熵 S_{el}/T 数据. 注意 δ<0.4样品正常态温区中熵的随温度变化. 对应的电子热容是近似常数(见(a))；(c)相似样品的磁化率. 注意在正常态区中(b)与(c)的相似行为；(d)Zn 置换 Cu，$YBa_2(CuO_{1-y}Zn_y)_3O_7$，Y 值示于图中（百分比）. 超导态的特征请见正文)

列不同的氧含量). 图中给出了电子热容 C_{el}/T，即 γ 与温度的关系. 请先注意最佳组分及过掺杂样品正常态的电子热容(即对应于

$\delta<0.08$的曲线). 它们可以十分精确地认为是个常数. 按照简并的独立费米子模型, γ 可表示成

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} N(E_F) k_B^2, \tag{7.1}$$

这里 $N(E_F)$ 是费米能级处的态密度. 每个 CuO_2平面单元上的 γ 值, 对于所有的铜氧化物在最佳掺杂附近, 都有很相似的值. 从 γ 可以推出

$$N(E_F) \approx 1.8 \times 10^{19} J^{-1} = 2.9/\text{eV}.$$

从这个数值中, 可以得到两个有用的结论:

(1) 假设我们用二维自由费米气体模型来描述电子, 电子的有效质量用 m^* 表示, 每个 CuO_2理论公式为

$$N(E_F) = 0.4 \times 10^{19} (m^*/m_e) J^{-1} = (0.65 m^*/m_e) \text{eV}^{-1},$$

它们与浓度无关, 也与温度无关. 与观测的 $N(E_F)$比较, 可以得出 $m^* \approx 4.5\, m_e$, 与从 LDA 能带论计算给出的 $m^* \approx 2.8\, m_e$ 相比为 1.6倍, 这是由于费米液体重整化效应的附加因子.

(2)如果要将此处的热容单位化为每空穴的贡献, 要涉及到取用 x 还是$1+x$ 的问题. 结果会相差5~6倍.

为此我们暂时搁置这个定量问题. 先来比较不同掺杂(δ)样品的结果. 对于最低掺入空穴即所谓强欠掺杂材料($\delta \approx 0.62 \sim 0.84$), 见图中的虚线, 它们的 γ 几乎与温度无关. 在这些绝缘反铁磁样品上, 热容的贡献主要来自自旋波的激发, 并且主要是高频自旋波的激发, 热容相对较小, 且随掺杂空穴的增加(即 δ 的减小)而增加. 在$0.6<\delta<0.08$的欠掺杂金属样品中, 正常态的值仍是常数, 未见反常行为. 但在熵和磁化率中(见图7.1(b)和(c)), 却出现反常行为. 按照费米液体理论它们也应该是常数, 像 γ 一样. 但图中所示的却不是这样, 与掺杂及温度均有关. 在图7.1(c)中体磁化率的泡利(Pauli)顺磁, 按费米液体应有 $\chi_m = \mu_{eff}^2 N(E_F)$, 所以画出的$(\pi^2 k^2/3\mu_B^2)\chi_m$应与 S_{el}/T 画出的相似. 如果 $N(E_F)$是不变的话, 它们也应是不变的(χ_m 图中略去了范弗莱克(Van Vleck)顺磁及

Landau 及芯的抗磁贡献，粗略地认为它们彼此相消，并假设电子磁矩没有明显的被重整化). 在欠掺杂区，S，χ 表现出的随掺杂量的减少而减少，是与近费米面处赝隙打开(即隙区态密度减少)相对应的. 请注意图7.1(a)中 γ 在超导态的数值，在 T_c 附近的峰值，随掺入空穴减少而下降. 峰的位置的漂移量没有随 T_c 而下降，表示在欠掺杂样品中，在 T_c 以上就出现峰值. 另外，在极低温端，γ 没有趋向于零，有一个残留值 γ_0，同时有稍微的上扬. 这个效应在反磁铁绝缘体中也可见，在中等掺杂样品中最强，它可能是个磁性项. 如果暂不考虑这一项，我们仍可以看到在很低于 T_c 处，这个电子集合的热容是很小的，它表明，凝聚态(超导态)几乎包含了全部的传导电子. 在 Y 系中当然包含了 CuO 链上的电子. 小心地考查图7.1(b)中熵的下落，没有像 s 波 BCS 超导体预言的那样快，即不像是一个 Δ 能隙的指数律行为，而是像有节点的幂律行为. 这是 d 波的特征. γ 的行为也是与 d 波一致的.

作为对照，图7.1(d)给出最佳掺杂样品用 Zn 置换的结果. Zn 置换了 CuO_2 平面上的 Cu，对正常态影响不大，但是猛烈地抑制了 T_c，且使得电子系统行为像是有一部分电子在 $T=0$ 时还保持正常状态，没有包含在凝聚相中.

7.3 穿透深度 $\lambda(T)$ 反常及新同位素效应

铜氧化物表面磁穿透深度已用多种技术作了研究，包括已知尺寸分布的粉末样品磁化率研究，观测微波共振腔中的频率漂移，还有测量混合态中俘获 μ 介子的自旋共振分析(它给出了单个磁通线内磁场分布的信息)等等. 因为穿透深度是各向异性的，在测量中要十分小心地注意样品的取向，分辨出沿 c 轴方向及沿 ab 平面的贡献，前者较大、后者较小. 样品中的微裂纹、颗粒边界和样品内部分的不适当的含氧量等都会导致误差.

铜氧化物中载流子浓度低，意味着穿透深度相对较大，例如最

佳掺杂 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中 $\lambda_{ab}\approx1.3\times10^2$ nm，λ_c 更大. 这样相干长度 ξ_0总是远小于 λ. 因此，我们经常面对的是处在定域极限情形，使得人们对穿透深度及其他电动力学性质的解释，比常规超导体更容易. 在这个极限下，穿透深度可以表示为 London（伦敦）穿透深度 λ_L 乘上一个因子，$(1+\xi_0/l)^{1/2}$. 如果平均自由程 l 不是比 ξ_0大很多，这个因子就不能忽略. 在铜氧化物中，在 T_c 附近，电流在 ab 平面内流动时，估算 ξ_0/l 可达0.2，故这个因子不能忽略. 然而，当温度再下降，l 随温度下降而迅速增加，可以有 $l\gg\xi_0$. 因此接近伦敦极限，即 λ 值接近 λ_L，并正比于 $n_s^{-1/2}$，$\lambda_L=(m^*c^2/4\pi n_s e^2)^{1/2}$. 这意味着我们可以直接利用如下关系：

$$n_s(T)/n_s(0) = (\lambda(0)/\lambda(T))^{1/2}, \tag{7.2}$$

其中 n_s 是超导态中的电子密度. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品的典型结果示于图7.2中[7.2].

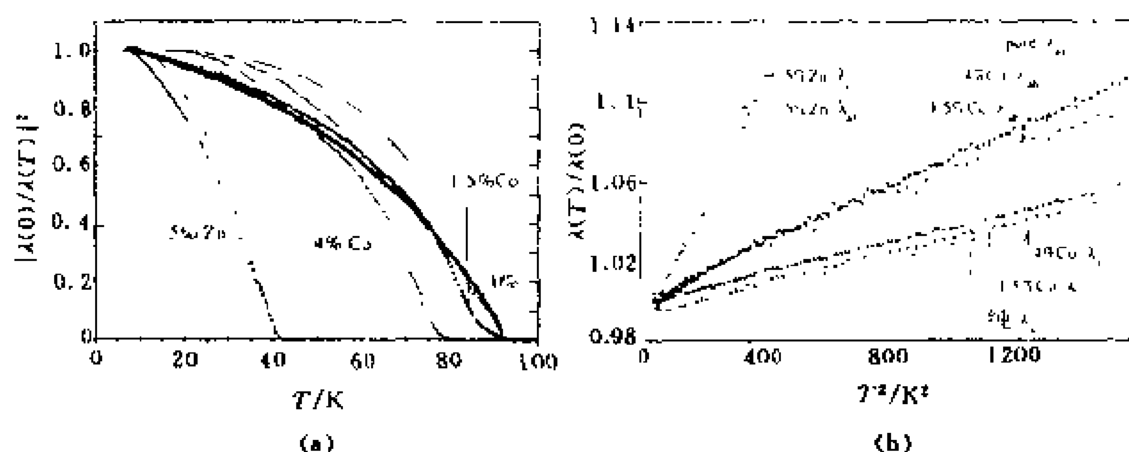


图7.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$粉末极化率的穿透深度(a)最佳组分样品，Co 和 Zn 置换样品，电流在 ab 平面流动. 实线表示 BCS 弱耦合伦敦极限. 断线表示强耦合伦敦极限的计算结果；(b) 40 K 以下沿 c 方向及 ab 平面内的 $\lambda(T)/\lambda(0)$-T^2关系

从图中可以看到一些令人感兴趣的、偏离 BCS 理论的反常行为. T_c 附近有小的曲率，在 Zn 和 Co 置换 Cu 的样品中更明显. 在稍低些的温度，曲线上升得比 BCS s 波弱耦合预言的要快得多. 最

重要的偏离出现在低温(40 K 以下). 按 BCS s 波理论,在低温下,原激发 n_n 正比于 $e^{-\Delta/kT}$,是很小的,曲线应是平坦的. 然而,在铜氧化物中是按幂率变化的,与 T^α 成正比. 这里 $\alpha\approx2$. 这个幂律行为在小心制备的无孪晶最佳组分单晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品上被证实[7.3]. 这个结果已被作为铜氧化物中非常规(s 波)配对的证据. 相似的结果也在其他空穴型铜氧化物中见到. α 的数值有差别. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在 ab 平面内也有各向异性,观测到的 λ_a 和 λ_b 随温度变化很相似,在低温下也呈 T^α,这似乎表明 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$链上的电子必定也包含在超流输运中,与平面中的电子相似. N 型铜氧化物中未见上述偏离(指数规律)的行为. Zn 置换 Cu 进入 CuO_2平面,成为强的散射中心(缺陷),它的效应是使一些电子在很低温下仍保持为正常电子. 在7.1图热容曲线中也有表现,即在 $T\to0$时仍有一部分电子未进入凝聚状态. 随 Zn 掺入量增加,λ_{ab}增加,原因正是在此,超流电子减少,屏蔽减弱. 有人估算,对于5%的 Zn 置换,从热容及 λ 数据,可以给出大约有80%电子在 $T\to0$时保持正常. 最近[7.4]发现的新同位素效应,即发现了超导电子的有效质量与离子质量有关,依赖于 CuO_2平面内氧的质量. 利用 $\lambda_{(T=0)}$与 m^*/n_s 的关系,可以导出

$$\Delta m^*/m^* = 2\Delta\lambda_{T=0}/\lambda_{T=0} + \Delta n_s/n_s, \qquad (7.3)$$

式中 $\Delta\lambda$ 表示同位素置换引起 λ 的变化. 如果可以独立地测量 $\lambda_{T=0}$ 和 n_s 的同位素依赖,就可以获得 m^* 的同位素依赖. $\lambda_{T=0}$的改变可以从迈斯纳百分数 f 的变化中得到(即利用体积互补). n_s 的改变可以从结构相变温度的变化导致正常电子密度 n 的变化中推得. 结构变化(四方-正交相变)用线性热膨胀系数精确测得. 测量指出氧同位素^{18}O 置换^{16}O,结构相变温度只有可忽略的小变化. $\Delta n/n<0.1\%$,迈斯纳百分数的变化 $\Delta f/f=-6.1\%$. 这意味着有效超流质量强烈地依赖于氧的质量. 至少在表观上指示出:极化了的荷电载流子的存在以及它们凝聚成库珀对. 定量的分析请参见文献[7.5].

7.4 相干长度及 H_{c2} 反常

相干长度是超导体的最重要的参量之一.很难对它进行直接的测量.通常通过公式计算而得,即

$$H_{c2} = \varphi_0/2\pi\xi,$$

这里的 $H_{c2}(0)$ 是上临界磁场的零温极限,φ_0 是磁通量子.在常规超导体中测量 H_{c2} 并不特别困难,因为所对应的磁场范围是在15 T之内.在高温超导体中测量 H_{c2} 被限制在 T_c 附近,随着温度的降低,例如达 $T\approx0.9T_c$,H_{c2} 迅速超出了实验室磁场的允许范围.这里需要使用一些假设的函数关系.例如利用斜率关系式:

$$H_{c2}(0) = 0.7T_c(\mathrm{d}H_{c2}/\mathrm{d}T)_{T_c}.$$

如果由于种种原因 H_{c2} 偏离"理论"的预言,那么,从 H_{c2} 计算出 ξ 的程序必定伴随无法预料的误差.在磁场中超导转变温度展宽现象也使确定 H_{c2} 时引入了任意性.再联系到磁通运动、不可逆行为等更带来复杂性.特别是 $H_{c2}(T<T_c)$ 随温度下降而上翻的特性,在 Bi 和 Tl 系中均有报道,是在低温磁场下直接测量的.实验给出的 H_{c2} 上翻行为一直延伸至 $T\approx1$ K 的温度甚至更低,相应的磁场达30 T,显示出 $T\to0$ 时 H_{c2} 的发散式的反常行为.这是用任何的常规理论模型无法说明的.定性的说,由于 H_{c2} 很高,ξ 应很小,这是已被公认的事实.

7.5 微波响应及红外响应

在讨论金属在微波及红外频率段的行为时,通常是采用经典的趋肤效应理论.按这个理论,当频率为 ω 的振荡电磁场落在电导率为 σ 的金属表面上时,这个场将从表面向金属内部逐渐衰减,行为如 $e^{-z/\delta}$. z 为垂直表面深度(坐标).复数的趋肤深度为

$$\delta = \sqrt{1/\mathrm{i}\omega\mu_0\sigma}, \tag{7.4}$$

金属将显现特征的表面阻抗 Z_s，它等于电场和磁场在表面的比值 E/H，由 $Z_s = \mathrm{i}\omega\mu_0\delta$ 给出. 在微波段，表面阻抗的实部和虚部可以通过小心测量放有样品在内的共振器的带宽和频率来确定. 在红外段，对应的结果，可从反射及透射的测量确定.

相同的分析也适用于超导体，只是电导率需要用复数表示：

$$\sigma = \sigma' - \mathrm{i}\sigma'',$$

虚部 σ''是和超流的加速相伴随的，实部描写正常元激发对场的影响. 对于伦敦(London)超导体，虚电导率

$$-\mathrm{i}\sigma = 1/\mathrm{i}\omega\Lambda,$$

$$\Lambda \boldsymbol{J} = \boldsymbol{E}, \qquad \Lambda = m/n_s e^2.$$

在微波段，通常有 $\sigma'' \gg \sigma'$(只要不是在 T_c 附近)，这是因为在似稳情况下，正常电流成分总是比超导电流成分小得多的原故. 作为初级近似，如果先略掉 σ'，可以发现趋肤深度与 ω 无关，它恰恰就是静态的 London 穿透深度

$$\lambda_L = (\Lambda/\mu_0)^{1/2}. \tag{7.5}$$

表面阻抗就成为 $\mathrm{i}\omega\mu_0\lambda_L$，是纯电感性的. 更详细些的讨论 σ', σ''，可用二流体模型，电导率表示为正常部分和超导部分的贡献之和即

$$\sigma = \frac{ne^2}{m}\left[\frac{f_n}{\mathrm{i}\omega + 1/\tau} + \frac{f_s}{\mathrm{i}\omega + s}\right], \tag{7.6}$$

其中 f_n 和 f_s 分别表示正常的和超流的百分数，$f_n + f_s = 1$，τ 是正常电子的弛豫时间，s 是一个无穷小量. 它服从求和规则：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sigma'(\omega)\mathrm{d}\omega = \pi ne^2/m, \tag{7.7}$$

超导电子 f_s 对电导率实部 σ' 的贡献，当 $\omega = 0$时是一个 δ 函数. 当 f_s 上升时，δ 函数增长，“消耗”掉正常电子对 σ' 的贡献，相应着 f_n 的下落. 反之亦然. 正常电子的百分数来源于超导电子的激发. 超导电流将对外磁场产生屏蔽. 它随温度的变化决定着电导率虚部 σ''进而决定微波表面阻抗及 λ_L 随温度的变化. 上述这些量的关

系，使人们能利用它和测量的 λ_L，获得表面阻抗，进而得到电导率虚部. 再从微波电阻 $R_s = \omega^2\mu_0^2\lambda^3\sigma'/2$，获得电导率实部 σ'.

因为在铜氧化物中，通常有 $\xi_0 \ll \lambda$ 和 $l \ll \lambda$，ξ_0，l 和 λ 分别是相干长度、平均自由程和穿透深度，它们应处在局域极限中. 有效的电导率 $\sigma' - i\sigma''$ 已采用多种方法作了测量，例如单晶表面电阻和电抗测量，或者从已知厚度的薄膜或者从已知颗粒分布的粉末样品的复数微波极化率等的测量. 因为电导率是各向异性的，必须小心对待样品的取向，如前面曾介绍的在穿透深度实验中那样. 微裂纹、颗粒边界和样品内部的不适当的氧含量，都会引起误差. 前面已提到，超导体中对微波，可假设 $\sigma'' \gg \sigma'$，是可靠的（在十分接近 T_c 处失效；在低温处，当 ω，τ 不是小量时，也将失效）. 必要时可用二流体模型仔细分析 σ' 和 σ''，并进而获得 $1/\tau$，n_s，n_n 的定量结果（n_s，n_n 分别代表二流体模型中超流电子和正常电子）. 详细的分析已有的数据，获得的重要结果有：

（1）$n_n(T) = (T/T_c)^2$ 在 $0 < T/T_c < 1$ 全区间成立. 这是与超导能隙有节点时（非指数率）的幂率行为一致的.

（2）当温度从 $T > T_c$ 温区进入 $T < T_c$ 温区，散射率 $1/\tau$ 下降三个数量级. 这个温度依赖与 NMR 中测量的核自旋点阵弛豫率的结果一致（见7.7节）. 这个事实，直接表明在总散射中，电子-电子间的散射是主导的散射. 电子-声子散射不可能有这样陡峭的变化. 至于是哪种类型的电子-电子间的作用，目前仍无定论.

（3）图7.3[7.6]中显示的在欠掺杂样品中 R_s 在 $T \to 0$ 时仍保持不为零，表示有些电子未进入凝聚态. 与最佳组分样品的定性行为不一致.

除上述几点外，图7.3(b)中，在30 K 附近出现有宽峰. 这是在高质量的样品中看到的. 因为 σ' 与 R_s 成正比，σ' 中也有这个峰. 有人解释为在峰的低温一侧，主要散射是缺陷散射，迁移率与温度无关，随温度的变化反映的是正常载流子的密度的幂率变化. 在峰的高温一侧，非弹性散射上升为主要的，平均自由程迅速变短，超过

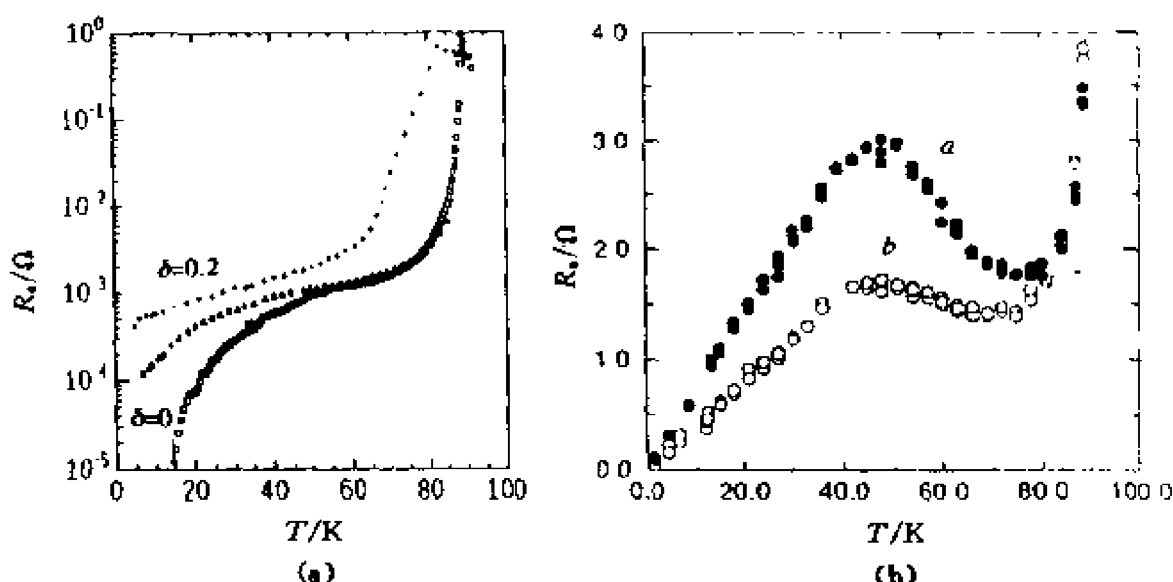


图7.3 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的微波表面电阻，电流在 ab 平面内.(a) 高质量薄膜、18.9 GHz 的结果；(b)高质量无孪晶最佳组分单晶，34.8 GHz

载流子密度增加的贡献，而导致 σ' 的下降.

下面谈谈红外响应.在常规超导体中，存在 BCS 隙的有力证据是来自毫米波响应.毫米波对应着隙频率段.然而，在铜氧化物中，隙频率位于远红外段.因此，先一般性的讨论红外响应是有益的.原则上，红外中的响应可以用前面处理微波响应的相同方法来处理.然而，不能直接测量复数表面阻抗.替代的是，在单晶、薄膜或粉末样品上测量反射率和透射率.通常用复数折射率 $n+\mathrm{i}k$ 描述这些结果.它可以变换成为一个等价的复数介电常数 $\varepsilon=\varepsilon'+i\varepsilon''$，或是等价的复数电导率 $\sigma=\mathrm{i}\omega\varepsilon_0(\varepsilon-1)$.体表面的反射系数由下式给出：

$$R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}. \tag{7.8}$$

图7.4(a)给出了典型铜氧化物 $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$[7.7,7.8]对数频率的室温行为，显示在特征区域上.低于$10^2\mathrm{cm}^{-1}$，反射是强的(如人们在有适当电导率的金属中能见到的).高于这个频率，强度下降，是由

于德鲁得(Drude)边的效应，因为自由载流子的高频电导率 $\sigma_0/(1+i\omega\tau)$ 不再主导介电常数. 在这个频率区，可发现在低温有 BCS 能隙存在. 在10^3 cm^{-1}附近，可见许多尖锐的峰，它是光学声子的共振吸收. 以10^3 cm^{-1}为中心有一个宽的峰，是中红外吸收. 跨过等离(子)体频率，在大约10^4 cm^{-1}处，材料成为透明的，反射率明显减少. 而后，又可见带间跃迁的吸收. 从电阻率的结果，利用克拉默斯-克勒尼希色散关系，可以得到电阻率的实部和虚部.

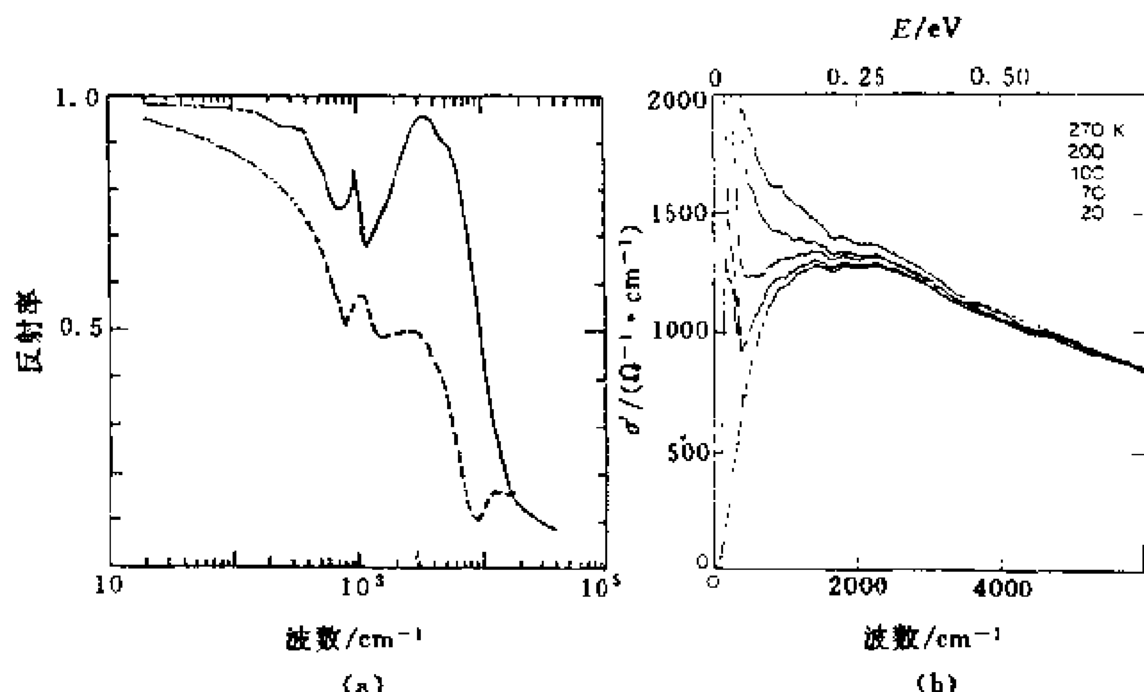


图7.4 (a) $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$室温红外反射结果，实线表示电场 E 沿 b 方向(链方向)，虚线表示电场 E 沿 a 方向的结果；(b) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶的电导率实部

图7.4(b)给出的是用这种方法得到的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$电导率实部[7.7]. 应用求和规则，对曲线下面积的积分，是对外场有响应的所有电子总数的度量. 这个量应保持为常数. 早期获得的数据，用常规金属适用的德鲁得模型来拟合，即用

$$\sigma'(\omega)=\frac{ne^2\tau/m^*}{1+\omega^2\tau^2} \tag{7.9}$$

对图中的室温曲线，进行整体拟合. 对于 T_c 以下的曲线，在

750 cm^{-1}处出现的深谷，有人解释为是由于打开了 BCS 能隙. 上述的这个解释，有很大的问题，特别是，这里得到的能隙比其他方法测得的值大的很多，而且在 T_c 以上也有这个谷. 更值得注意的是，用德鲁得理论拟合导致令人难以置信的短平均自由程，和过高的载流子浓度值，以及 n/m^* 只有弱的温度依赖(与霍耳系数结果不一致!). 如果假设我们见到的数据，是下面所述的三个效应的和，我们可以对正常态中的数据，给出很好的拟合. 这三个效应是：自由载流子的常规德鲁得贡献，光学激活声子(它是较尖锐的小吸收峰)，和一个宽的中红外吸收峰. 德鲁得部分，强烈地与温度有关(与直流电导率一致). 声子峰留在7.12节中讨论. 这里只说一说中红外吸收峰.

中红外吸收峰目前仍然是个谜. 它可以用一个以1800 cm^{-1}为中心的很宽的洛伦兹峰来模拟，它与温度几乎无关. 见7.3图中的虚线. 它表示的元激发，不是与系统中较自由的载流子直接相伴随的(有时在不超导甚至绝缘的样品中也可见到一个类似的宽峰)，然而，在 Y 系、La 系中，这个红外吸收峰的谱权重，是随掺杂量而变的. 并且其变化随掺杂的变化与 T_c 随掺杂的变化十分相像，这个平行性似乎提示人们：无论这个元激发是什么(类型)，在这些材料中，最终它们应和超导电性以某种方式相连系. 根据这三种效应和的解释，电导率实部中在750 cm^{-1}处的小谷，是由于中外吸收峰和德鲁得边交叠出来的，与 BCS 隙应是无关的. 那么，在这个解释中，超导隙的存在又是怎样表现的呢?首先，注意在 T_c 以上，求和规律被满足. 在 T_c 以下，对曲线下面积的求和，开始随温度下降而减小. 它表示从正常态电子的响应向超导态电子的响应的转变(超导电子的响应是在零频时为 δ 函数，在图7.3中看不到). 为了显示出激发谱中有一个实在的能隙，必须显示出在低温，当频率低于隙的对应频率时，σ' 是零. 检验这一点是较困难的. 因为，许多铜氧化物都是处在所谓近干净极限情形. 隙频率满足的条件是 $\omega\tau \gg 1$. 在这种情形下，即使在正常态中，响应也是很弱的，电导率实部

σ'将很小，使人们很难从反射中足够精确的提取 σ'. 很难对能隙作精细的研究.

7.6 热 导 率

热导率数据示于图7.5中，它是热流分别沿一个无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(最佳组分)样品的 a 方向和 b 方向的实验结果[7.9]. κ_a, κ_b 分别表示沿 a, b 方向的结果. 电子热导率 κ_a^{el} 和 κ_b^{el} 是用维德曼-弗兰兹(Wiedemann—Franz)比率计算的结果. κ_{ph}是拟合的各向同性正常态声子的贡献.

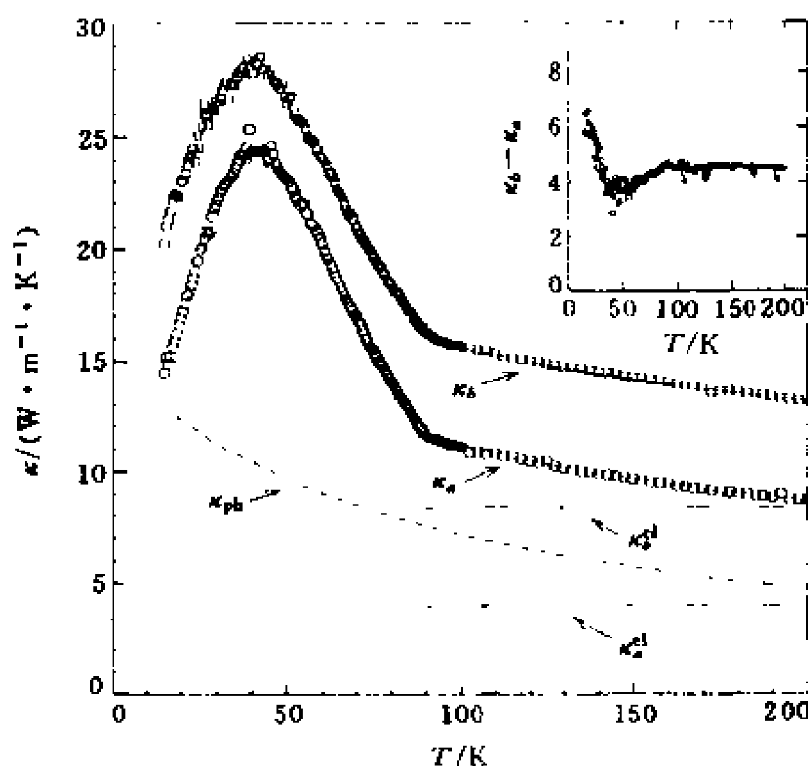


图7.5 最佳组分无孪晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶的热导率

铜氧化物中，载流子和声子对热导的贡献有相同的数量级. 在正常态的区域($T>T_c$)未见反常. 按维德曼-弗兰兹定律，即如果电流的弛豫时间与热流的弛豫时间是相等的，那么载流子对热导的贡献可以用洛伦茨(Lorenz)数进行计算，对于费米液体有

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2.44 \times 10^{-8}\ \mathrm{W \cdot \Omega \cdot K^{-2}}. \qquad (7.10)$$

将 ρ（电阻率）的 T 线性关系，代入上式，可以看出 κ_{el}是与温度无关的. 这就是图7.5中的点划线所显示的 κ_a^{el} 和 κ_b^{el}. 如果再生硬地将简单的声子传导模型中声子的贡献写为

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3}C_{vol}c_s\Lambda, \qquad (7.11)$$

其中 C_{vol}是声子热容（每单位体积），c_s 是声速，Λ 是声子平均自由程，计算结果由图中虚线表示. 可以看出，正常态的数据用上述的简单理论概念拟合得很好，未见反常行为. 声子贡献是各向同性的. 电子贡献在 a，b 方向的差别，反映了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品中有链电子的贡献. 内插图中示出了 κ_a-κ_b，表示链电子的贡献. 声子的平均自由程约为3 nm，声子对热导的贡献 κ_{ph}随温度下降略有上升. 这可以认为是因为声子经历的散射包含有两个部分. 一是与温度无关的缺陷散射. 另一个是与 T 有关的载流子的散射，这种散射随温度下降而减少，热导上升. 在超导态中电子的贡献就不这样简单了. 在常规超导体中，电子的贡献 κ_{el}应在 $T<T_c$ 时明显地减少. 因为（电子）激发数减少了. 无论散射是杂质的弹性散射还是声子的非弹性散射都减少. 作为对照，内插图中所示的链电子的贡献，在低于 T_c 处仅有稍微的下落而后又提升. 铜氧化物中的这个行为表示，激发数的下降被超导态中平均自由程的迅速增加所平衡，这是由于电子-电子散射率下降造成的，这是与从微波数据中抽取出的电子散射率$1/\tau$ 行为一致的. κ_a 和 κ_b 中在低于 T_c 处的高峰仍是一个未弄清楚的问题. 有人认为主要是由于 ab 平面中电子的贡献所致（不能用声子来说明），但他们必须假设平面中电子的散射率与 链电子散射率明显的不同. 这与电导率沿 a，b 方向行为相似是不一致的. 从上述的简单分析中，提醒人们，如果离开全面的物性行为，只孤立的分析个别实验的个别行为，这种作法是不足取的.

7.7 核自旋点阵弛豫率反常

在常规超导体中，在核自旋点阵弛豫率随温度变化中的、在刚刚低于 T_c 处出现的陡峭的相干峰，被认为是 BCS s 波理论预言的典型特征. 它主要是超导态中 BCS 态密度尖峰引起的(还有有效散射矩阵元的效应).

在高温超导体中，核自旋点阵弛豫率[7,10](见图6.11)，没有观察到这个相干峰. 再降温，它的下降不是按指数率，而是按幂率下降.

在观测到 BCS 理论的这个严重失效时，有三点值得注意

(1) 能隙各向异性、强耦合及空间不均匀性，都有可能使能隙变模糊，并消弱这个相干峰.

(2) 在铜氧化物中，自旋弛豫的大部分，可能是来自与反磁铁涨落的相互作用，而不是主要由于与巡游性较好的载流子的相互作用. 这两种过程是很不相同的. 如果超导态倾向于使自旋涨落得到抑制，T_c 处的尖峰的明显下跌是可能的.

(3) Cu 和 O 核在超导态中有相似的行为. 在前面曾介绍了，O(2,3)和 Cu(2)，在正常态中有不同的行为. O(2,3)核定性地符合科林加关系. Cu(2)核大大偏离科林加关系，包括有一个常数项(与温度无关)并偏离直线. 它曾支持双分量元激发模型. 然而，超导态中 Cu，O 核上的相似行为，又使问题更加复杂化.

7.8 角分辨光电子谱关于超导态的研究

用光电子谱对高温超导体超导能隙的成功检测及后来的一系列研究，被认为是光电子谱应用历史中的最光彩的篇章. 它的成功测量，靠的是高能分辨率. 比较大的超导能隙及超导转变温度较高. 角分辨是指可以绘制出能隙随 k 的变化. 这个独特的功能是很

有用的，可用于研究超导隙的对称性．这是一个与超导电性机制相关的最基本问题之一．

Bi_{2212}样品的超导能隙研究的一个重要意义是它使人们具有了充分的信心，从光电子谱实验中可以得到体电子结构的特征信息．因为它涉及到这个测量技术的表面灵敏性，及铜氧化物超导体已知的脆性等这样一些难题．加之，有的理论文章指出由于短相干长度，铜氧化物超导体的表面可能是不超导的．用高分辨光电子谱在 Bi_{2212}中成功的检测到超导能隙，有效地回答了这些问题，并指出至少对于 Bi_{2212}，光电子实验是真实地探测到了体电子结构．至今，已有几个实验组都在 Bi_{2212}中检测到了超导能隙．然而对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品上仍有分歧．这里简述一些结果并简要讨论这些结果对于探察超导铜氧化物中超导电性机制的意义．

我们从介绍有关传统 BCS 理论的一些背景材料开始本节．虽然目前尚不清楚，对于铜氧化物超导体，BCS 理论是否还适用，这里只是提供一个与实验结果比较的参考点．在 BCS 理论中，面对着准粒子间由声子中介的吸引作用的出现，准粒子费米海成为不稳定的．结果，费米海塌缩，准粒子形成单重态配对．这个单重态配对(很像是氢分子中的情形)，在能量上是有利的，因为它们的波函数的空间部分是粒子交换对称的，两个离子的波函数在离子间的区域交叠是比较大的，这正是离子间的吸引势所“偏爱”的．要建立起该系统的激发态，需要一个能量阈值，小于它就不能产生激发态，这是库珀对稳定的关键因素．打破电子对所需的这个能量，是能隙的二倍，即2Δ．简单的弱耦合 BCS 理论给出了(零温)能隙和 T_c 之间的关系为

$$2\Delta(0)/k_BT_c = 3.52. \tag{7.12}$$

然而，某些强耦合超导体，如 Pb 和 Hg，它们分别有

$$2\Delta(0)/k_BT_c = 4.6 \text{ 和 } 4.3.$$

图7.6(a)给出了 BCS 能隙打开引起态密度的变化．图中对应的是正常态密度为常数时，能隙出现及导致的态密度重新分布．这已由

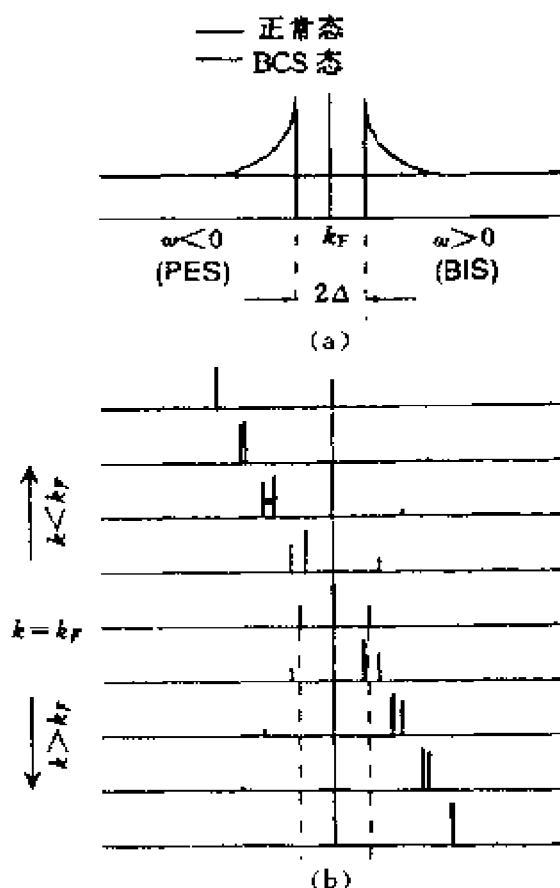


图7.6 BCS 能隙对常数的正常态态密度的影响.
(a) 动量积分；(b) 动量分辨情形

隧道谱证实了，也由光电子和逆光电子谱联合测量到了. 由于能隙的打开，费米能附近宽为2Δ 区域上的态权重被排出，费米能精确地处在隙的中心. 由于谱权重的求和规则的要求，从能隙区移出到能隙区外面的权重，以平方根奇异的形式堆垒起来. 在奇异峰处堆垒的态密度的量，等于能隙区中态密度的减少量. 在常规超导体中的这种态密度的重新分布，已广泛的用各种技术研究了. 例如隧道谱、红外反射以及一些间接的测量，它们大都与 BCS 的预言符合的很好. 但在对强耦合超导态的拟合中有偏离.

用角分辨光电子谱研究超导能隙更复杂些，因为还需要细致考虑正常态准粒子能带及相干因子的效应. 首先我们考虑正常态

准粒子能带 ε_k 与超导态准粒子能量 E_k，有关系式

$$E_k = (\Delta^2 + \varepsilon_k^2)^{1/2}, \tag{7.13}$$

其中 Δ 是超导能隙. 从这个表达式，我们可以看到，仅仅是在近费米能附近($\varepsilon_k \leqslant \Delta$)的准粒子能量，才严重地改变了，即被超导转变时能隙的打开而严重地改变了. 这就是通常常说的"对于超导电性，仅仅是近费米能级的那些态才是重要的"理由. BCS 基态波函数

$$|\varphi\rangle = \prod_k (u_k + v_k C_{k\uparrow}^{\dagger} C_{-k\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, \tag{7.14}$$

式中 $|0\rangle$ 代表真空态. 波矢为 $\boldsymbol{k}$、自旋向上的态与波矢的为 $-\boldsymbol{k}$、自旋向下的态或是同时被占据或是同时是空的. 前者的概率幅是 v_k，后者的概率幅是 u_k. 同时被占据的态与同时空着的态，相干叠加，故 u_k, v_k 又称为相干因子. BCS 假设，u_k, v_k 的取值是"独立"的，与其他的($\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k}$)态的占据与否无关，只由其能量决定，即

$$\begin{cases} u_k^2 = 0.5(1 + \varepsilon_k/E_k), \\ v_k^2 = 0.5(1 - \varepsilon_k/E_k), \end{cases} \tag{7.15}$$

$u_k^2 + v_k^2 = 1$. 与二流体模型中的概念不同，超导态准粒子，可以被想象成是占据的配对态和空着的态的混合，占据态(又称为电子特征的态)的总数量由 v_k^2 描写，空态特征的总量由 u_k^2 描写. 相干因子的效应，示于图7.6(b)中. 图中给出了一些正常态和超导态 ARPES 和 IARPES 谱，它们是"理想的"，即未经过任何类型展宽处理的. 请注意7.6(a)中所示的正常态态密度是常数态密度. 正常态 ε_k 峰有线性的色散关系，并跨越费米能级. 在图中只取了一些等间距的 k 值对应的峰. 这些正常态的峰，在图中用单位高度的 δ 函数来表示(注意：没有考虑展宽). 超导态准粒子的色散也表示于同一图中，是一些不等高的峰. 在能隙区内，没有这类峰. 只在能隙区外，有这类峰. 当远离能隙时，即 $\varepsilon_k \gg \Delta$，并先看上半平面($\boldsymbol{k} < \boldsymbol{k}_F$)，由于 $E_k \approx \varepsilon_k$ 和 $v_k^2 = 1 (u_k^2 = 0)$，超导态准粒子峰与正常态中准粒子峰基本相同. 在图中右上角，IARPES 中基本上收集不到谱权重. 当 ε_k 向 E_F 靠拢时，超导态中的准粒子能量 E_k，逐渐偏离 ε_k，v_k

减少，u_k 上升(也就是 ARPES 收集到的权重减少，图中的峰高减少. IARPES 逐渐收集到了较多的权重，对应的峰高增加). 当 $\epsilon_k=0$时($k=k_F$)，表示正常态的相应峰在 E_F 处(即图中的中心，权重为1)，超导态中对应着的是 $E_k=\Delta$，即信号峰处在图中与中线相距 Δ 处，并且 $u_k^2=v_k^2=1/2$(图中对应着峰高度为1/2). 现在再来看图中的下半段($\boldsymbol{k}>\boldsymbol{k}_F$)的情形. 与上半段情形相比，只需注意那里 ϵ_k 取为负值，它们与 $\boldsymbol{k}<\boldsymbol{k}_F$ 有对称关系. 图7.6(b)的 ARPES 的求和(积分)将给出图7.6(a)中的角积分谱. BCS 的积分态密度方程为

$$N_s(E)/N(0)=E/(E^2-\Delta^2)^{1/2}$$

在 $E=\Delta$ 处的"堆高"，来源于准粒子峰色散关系中在 $E_k=\Delta$ 处的零斜率(在图7.6(b)中对应的是斜率为无穷大). 注意，在积分谱中(对全部 $\boldsymbol{k}$ 的积分)已消去了相干因子的效应，这是因为 $\boldsymbol{k}>\boldsymbol{k}_F$ 的态的效应补偿了 $\boldsymbol{k}<\boldsymbol{k}_F$ 的态的效应. 这个相干因子虽然尚未被直接观测到，但由于它表现在很广泛的一类物性，如核自旋弛豫率、电磁场吸收等之中，人们已认识到了它的存在.

隙样的特征(隙边堆积)已在铜氧化物中观测到了. 除了光电子谱外，还有一些更直接的技术，如隧道谱、红外反射、喇曼散射等，也观察到了. 然而，隙的特性包括线形、幅值、对称性及对掺杂的依赖等等，各研究组尚未完全达到一致. 制备出了高质量单晶，已大大改善了这种数据分散的状况. 但困难仍是存在的，如隧道测量中还需使用接触电极，引入了许多新的不确定性；红外发射的困难在于介电常数的严重各向异性等等. 光电子谱，由于探测深度较短，需要被测表面是未重构的，并且没有附加的缺陷及氧的丢失. 这些问题在 Bi_{2212}测量中已很好的解决了. 这方面的成功的测量，为我们了解铜氧化物超导体的特性作出了重要的贡献. 表面问题仍困扰着 YBCO 样品的测量. 其他铜氧化物上的报道也较少. 光电子谱的另一个缺憾是，目前能获得的最大能量分辨率，仍仅是能隙大小的数量级. 然而，这个缺点更多地被如下事实所补偿：人们

可以使用角分辨测量得到附带的 $\boldsymbol{k}$ 分辨的信息. 从 ARPES 获得的有价值的信息,是其他测量手段的重要的补充.

第一个 ARPES 是 Olson 等人作出的,他们发现超导能隙的 $\boldsymbol{k}$ 空间的各向异性,但他们没有认识到 d 波对称性. 他们发现了在能隙中有不为零的谱权重密度. 此后的测量已证实,这是与 d 波对称性不矛盾的. 因为在 BZ 某些区域有很小的能隙甚至是零能隙,在其他区域有大的能隙,这就是在角积分测量中,在隙内有不为零的密度的原因.

有几个组研究发现,Bi_{2212} 的超导能隙是严重各向异性的. 图7.7给出的是 Z. X. Shen 研究组的结果,样品 T_c 为78 K. 分别作了正常态及超导态的研究,选择了一些特殊的 $\boldsymbol{k}$ 点,这些点在正常态时都在费米面上,或者说是被定为费米面跨越点. 如图中的 A 点是沿 Cu-O 键方向,B 点是与 Cu-O 键呈45°角方向. 当温度下降到 T_c 以下时,观测到了这个点处,谱随温度的变化很不相同,即观察到了能隙的各向异性. 在 B 点看到有大的能隙,在 A 点未看到有能隙. $\boldsymbol{k}$ 空间中能隙的定量化虽然非常重要,但是个很困难的工作. 因为目前尚没有一个适当的理论来描述光电子谱的线形,不能做认真的拟合,只是简单的定义谱峰前沿中点处的能量为对照点. 图7.7内插图给出了定量化的能隙. 可用$0.5|\cos(k_xa)-\cos(k_ya)|$ 描述,a 是晶格常数,它是与 d 波理论预言相附合的. 随后几个研究组对这个能隙各向异性取得一致的结果是: 沿$(0,0)$ $(0,\pi)$方向有最大能隙(对应实空间中 Cu-O 键方向上),沿$(0,0)-(\pi,\pi)$ 方向能隙达到极小(最小). 然而,这个最小隙是不是零,仍不能最后确定. 除了受到能量分辨率的限制,还有一些不确定性,来源于目前尚未清楚的问题,如杂质散射、表面平整度等. 上述的能隙各向异性是与 $d_{x^2-y^2}$配对态相一致的. 然而,因为光电子谱对于序参数的相位是不敏感的,它不能最后区分开各向异性 s 波和 d 波序参数. 混合对称性的态与实验数据也不矛盾,要回答这个问题,需要联合其他实验共同探究,如 NMR、隧道、穿透深度、喇曼散射、

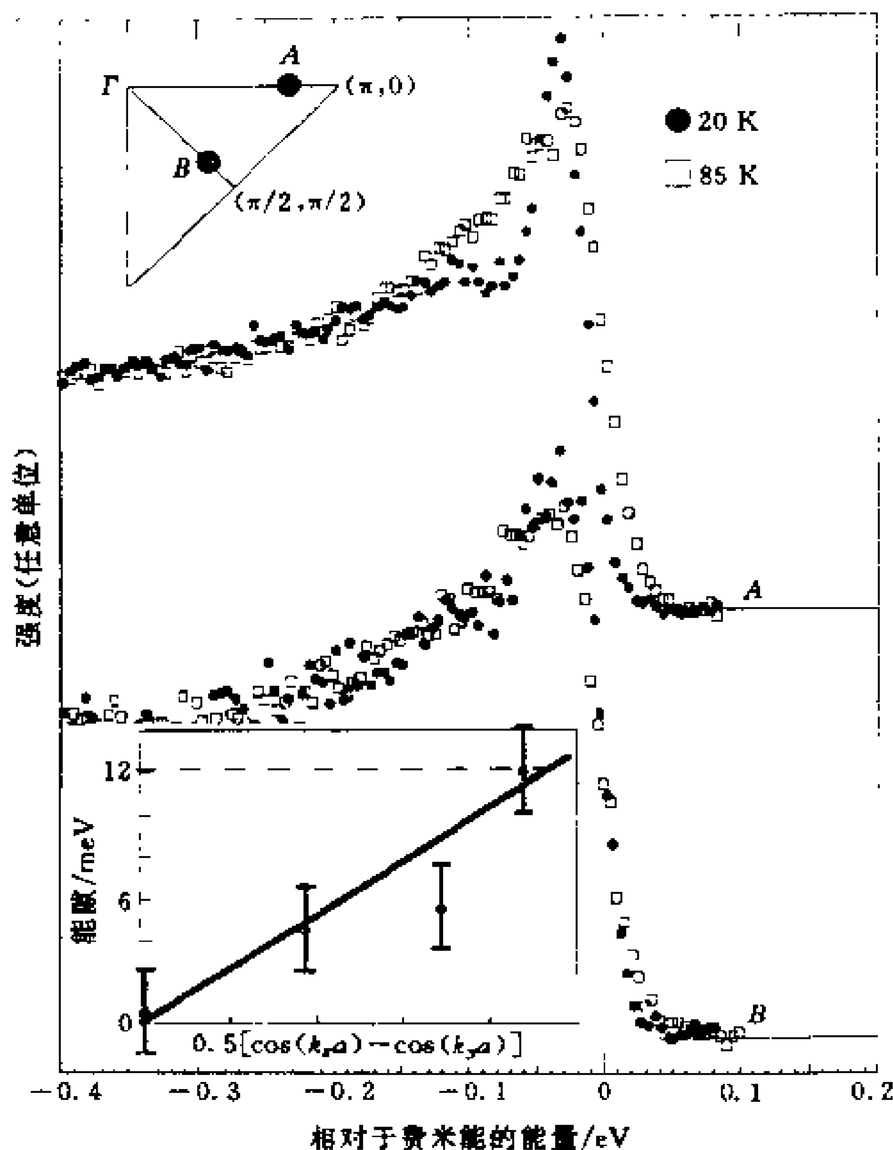


图7.7 角分辨光电谱正常态与超导态的比较，由于$d_{x^2-y^2}$对称性预言大能隙及零能隙对应的位置分别示于A和B中. 内插图给出实验与d波理论的比较，横虚线表示各向同性s波理论预言的结果，样品为$Bi_{2212}(T_c=78\ K)$[7,11]

中子散射以及量子干涉测量等. 这些实验大都得到"严重"的各向异性的结果，至少是主要成分为d波对称. 超导量子干涉实验(见下节)，由于对相位敏感，给出结果应是令人信服的.

光电子谱应进一步改善分辨率，以获取进一步的结果. 谱线线

形的分析是重要的，它能给出元激发类型的重要信息(见7.12节)，连同谱权重转移(见后面)及求和规则可能为发展适当理论模型提供出判定性的数据.

谱权重反常转移是超导态研究中另一个重要发现.

图7.8给出了一个典型结果[7.17]、内插图中给出主图中两组曲线所对应的 k 点在 BZ 中的位置. 圆圈的半径表示分辨率的大小. 样品 $T_c=91$ K. 每组曲线中的三条曲线分别是100 K(T_c 以上)80 K 和10 K 下获得的. 实验结果表明，观察到了 BCS 理论预言的能隙出现的典型特征即在近费米能的谱权重被"淘空"及隙边堆垒峰的出现. 除了观察到这个典型特征外，还观察到了简单 BCS 理论没有预言的一些特征：

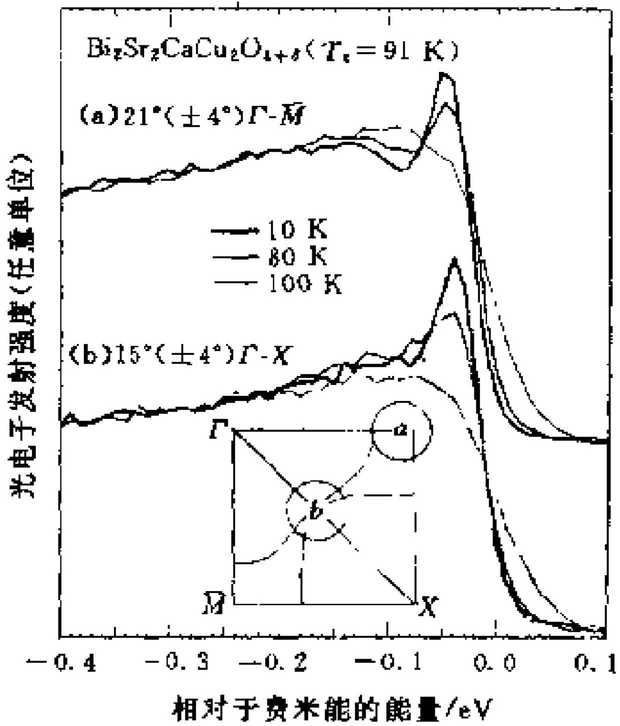


图7.8 Bi_{2212}(T_c = 91 K)BZ 中两个位置(见内插图)角分辨光电谱随温度的变化

(1) 在 −90 meV 处谱权重明显的下降，称为小谷，它是在沿 $\Gamma-M$ 方向，当超导转变时同时被"打开"的，沿 $\Gamma-X$ 方向这个小

谷很浅.

(2) 当继续再降温时，谱权重分布仍有变化，这时沿 $\Gamma-X$ 方向，有较多的谱权重从小谷处移往堆垒峰处，甚至比此前从费米能附近能隙区移出至堆垒峰的谱权重还要多. 相反，沿 $\Gamma-M$ 方向，有较少的谱权重从小谷处移出至堆垒峰处.

(3) 沿 $\Gamma-M$ 方向超导能隙大，沿 $\Gamma-X$ 方向超导能隙很小，即严重各向异性.

关于(1)(2)两点，有几个组经过仔细研究(包括时效、热循环等)，似乎倾向于肯定这个小谷样的结构是超导态中准粒子激发所特有的，因而无法与 BCS 弱耦合理论相一致. 应该说理解这个实验发现，将是理解高温超导电性的关键之一.

还有一个是占据态谱权重的不守恒问题，沿 $\Gamma-X$ 方向，谱权重移入堆垒峰的数量大于从能隙区移出的量(注意同时，小谷结构是很浅的). 沿 $\Gamma-M$ 方向情形相反，谱权重移入堆垒峰的数量小于从能隙区及小谷区移出的总和.

不同的机制模型都必须面对这个挑战，例如 MFL 理论，在它的理论框架内，超导态的谱权重函数，由位于 Δ 及 3Δ 处的两个峰所组成，两峰之间的谷很相似于实验中沿 $\Gamma-M$ 方向中观测到的小谷结构. 按照它们的理论不应观察到 $\Gamma-X$ 方向上的变化. 也还有许多其他的模型也给出了相似的解释. 只有靠更进一步的实验工作，和更仔细的分析才可以鉴别众多理论中哪个是正确的.

7.9　非 s 波对称性的证据

关于铜氧化物中配对态早期已有许多理论猜想. 声子相互作用通常有利于 s 波态，$\Delta(\boldsymbol{k})$ 可以取为实数且没有节点. 能隙具有完全的晶体对称性，仅有相对较弱的各向异性. 以 CuO_2 平面中电子通过交换面耦合的有关理论，倾向于 d 波超导电性，能隙有与 x^2-y^2 轨道相同的对称性，节点在 a(或 b)轴呈45°的方向上，如果

我们有完全四方对称的话(对于正交对称晶体,相应的态有些畸变,节点不在精确的45°方向上). 对于这些晶体对称性,也还允许许多其他的可能性[7,11]. 例如自旋三重态(奈特位移实验似乎能排除这种可能性). 也有人提出,求解自洽方程可以允许简并的 s 和 d 态(或者是简并的两种 d 态),这样,使得 $\Delta_s+i\Delta_d$ 的态变成可能的,并证明了它是能量最低的态. 注意,在这些态中,$|\Delta(\boldsymbol{k})|$和有关的量,如 $E(\boldsymbol{k})$,保持着完全的晶格对称性. 这种态令人感兴趣之处是 Δ 沿费米面变化时没有节点,如果 Δ_s 混入较小,那么 Δ 将只在45°方向上是小的,但不为零. 如果在费米面上有节点(线),系统严格说是无隙的,它会反映在许多物性上,特别是与激发谱有关的物性上. 表现为物理量随温度变化的幂率行为. 虽然,也不能完全排除其他(不是 d 波节点)的弱度无隙的可能.

最近,高温超导铜氧化物实验上主要成功之一是基本上确定了 $d_{x^2-y^2}$非常规对称性的配对. 早期详细的理论计算曾提示人们,磁性自旋涨落中介配对可以说明铜氧化物许多正常态及超导态的反常特性. 这大大地刺激了人们广泛的从实验上来考察 d 波对称性. NMR 弛豫率、低温穿透深度、ARPES 均给出了很强的证据表明序参数的模(幅)有 $d_{x^2-y^2}$的各向异性,在 a,b 方向有最大值. 相对于这些实验,更为重要的是发展了 SQUID 超导量子干涉器件相干技术,用来探测序参量的相位各向异性,$d_{x^2-y^2}$对称性在 a,b 两个方向上,相位相差 π. 利用这种技术,人们已无疑地肯定了铜氧化物中的 $d_{x^2-y^2}$对称性,至少这种对称性是主导的分量. 现在人们在已达基本共识的基础上,开始进一步探寻微观机制、非常规对称性对各种物性的意义,乃至应用上的意义.

最直接的区分不同配对对称性的方法是测量序参量相位的各向异性.

图7.9[7,14]给出了序参数模及相位的各向异性的一些候选方案. 图中给出的是在 $\boldsymbol{k}$ 空间中模及相位随角度的变化. 可以看出除 s 波外,其他方案中,模的各向异性是很相似的,仅在节点附近有

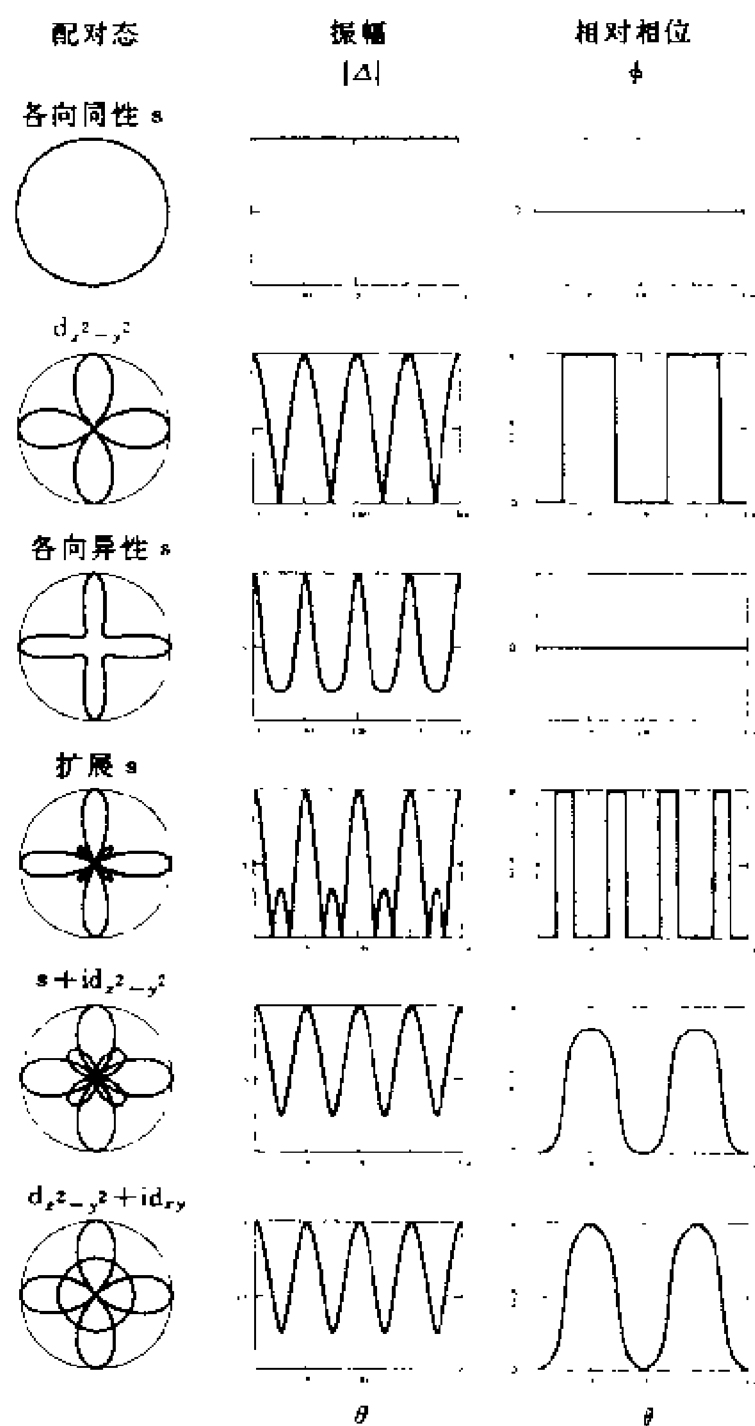


图7.9 几种配对对称性的序参数的振幅、相位变化

些差别.但是,相位却是十分不同的.SQUID 相干技术是测量相互

垂直的两个方向的相位差.这个测量可以充分地区分开 s 波和 d 波,也可以识别它们之间的混合,它们打破了时间反演对称性.

SQUID 相干技术的典型代表被称为角 SQUID 实验角超导量子干涉器件(Corner-SQUID).这里简述一下测量原理,不过多涉及细节.角 SQUID 实验的设计安排,示意于图7.10(a)[7.14]中.双金属直流 SQUID 构成环路.在环路中,铜氧化物单晶(左上角)的 a 面及 b 面上的约瑟夫森结,被一个常规的超导体连接成为一

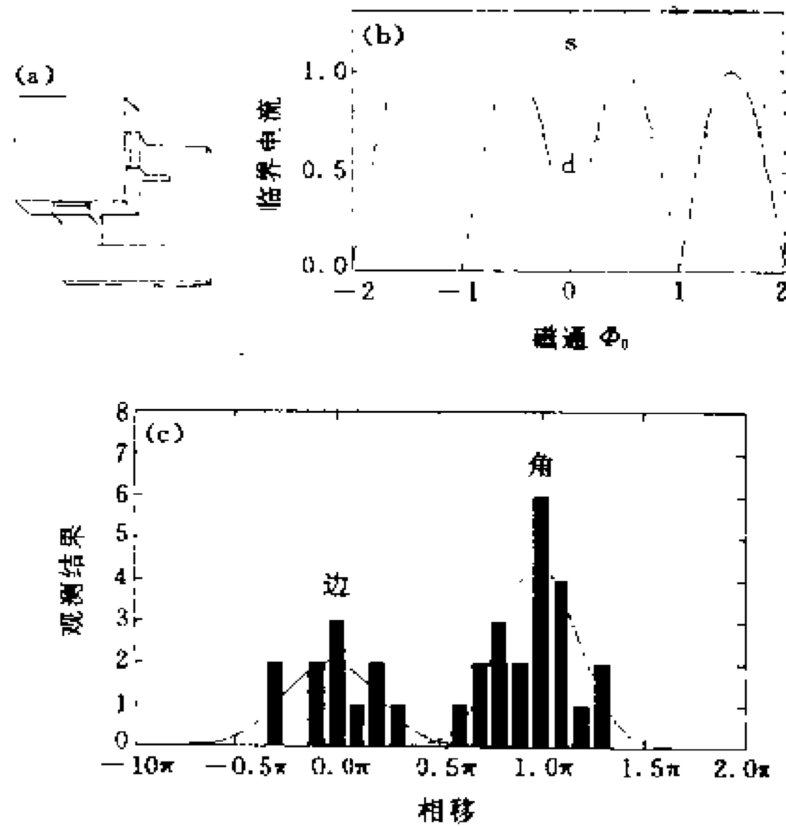


图7.10 角 SQUID 实验:(a)设计安排;(b)临界电流随磁场变化,d 波与 s 波的比较;(c)实验结果(作为比较也给出了边 SQUID 实验结果)

个回路,通过这些约瑟夫森结来探查相互垂直方向上的序参数.这个 SQUID 环路对于外加磁场的响应,对于晶体内源于对称性的相位的漂移十分灵敏.实际上,角 SQUID 就是一个干涉仪,内部的序参数相位变化使衍射花样移动,如在普通光学中的双缝实验

那样.图7.10(b)中给出d波态的临界电流调制,为了比较同时给出s波的结果(虚线),它们证实了对于序参数各向异性的灵敏性.图7.10(c)给出的是几个角SQUID器件及边SQUID器件的结果(边SQUID是使两个结都在同一个面上).对于所有角SQUID器件,都有一个大约π量级的漂移,是d波配对的很强的证据(以π为中心的散布是由于SQUID回路中有附加的磁通俘获).在实验中一些重要问题:如实空间畴结构的影响、隧穿电流的取向性的影响以及相移的本源等,都做了认真细致的对待(虽然有些问题还不是弄的十分明白),我们都不在这里详细介绍了.

在原始的角SQUID实验以后,又有一些基于相同原理的技术安排,如YBCO-Pb单角结、检测自发(零场)环流以及三晶环路等.另外还有在YBCO样品上有约瑟夫森隧道穿透进入c轴平面的实验设计等,不在这里一一列举.这类研究发现了s波成分与d波共存.关于共存的证据似乎还在增加.不同的铜氧化物略有不同.但是,几乎所有类似的测量,全都无疑问的指出,$d_{x^2-y^2}$对称性是主导成分.在人们取得了这方面共识的基础上,人们的注意力开始转向三个方面:

(1) 确定微观机制.令人吃惊的是,知道了这个对称性,并未明显地促进微观机制的研究.虽然,$d_{x^2-y^2}$对称性首先是从磁配对机制中预言的.现在已知许多种相互作用都可以导向d波配对.

(2) 关于非常规对称性的意义.因为d波配对相伴随的节点和变号(+,−)效应,将对铜氧化物的许多性质产生影响,如热力学性质、输运性质、光学性质、界面性质等.因此,关于超流密度的行为及能隙对称性的详细知识,对理解超导态的各种性质及配对机制是非常重要的.作为源于d波对称性的一门学科及有潜在前景的技术冲击的研究,还只是刚刚开始.

(3) 这种干涉实验用于铜氧化物,同样可以用于其他非常规超导体的对称性的研究,如重费米子超导体(猜想它们可能是p波超导体),有机超导体等.

7.10 同位素效应

已广泛地测量了铜氧化物中的同位素效应，最通常的是用氧的同位素[7,35]. 要获得可靠的结果，困难是很大的，因为 T_c 强烈地依赖于氧的含量. 目前结果已十分清楚的是，在铜氧化物中同位素效应有反常的特征. 它强烈地依赖于掺入空穴的浓度，即依赖于 T_c 的数值. 按常规的 BCS 理论，同位素效应是用 $T_c \propto M^{-\alpha}$ 表示，α 是与掺入空穴浓度无关的、很接近0.5的一个数. 在常规超导体中，实验与理论的一致，强烈地支持这样的观念：超导电性是与晶格离子运动为中介的电子间相互作用相伴随着的.

在铜氧化物中的同位素效应，可以用相图的变化来描述. 如果铜氧化物的 T_c 是可以用声子频率来标度的话，当用 ^{18}O 取代 ^{16}O 使平均声子频率减小(因为质量变大)，相图中的相应变化是超导至正常的转变曲线的垂直尺度减小. 同时还伴随着由于 ^{18}O 的替代，改变了晶格的零点振动，会影响能带结构，会稍微调整 CuO_2 平面上的有效载流子数，会导致超导-正常分界线的移动. 如果只是这些变化，原则上不能认为是有反常. 但是实际上发生的情况是超导区域变窄，同时几乎保持最高点的高度，换言之，升高同位素质量，对于最佳组分的影响很小(此处 α 只有0.1甚至更小). 但是欠掺杂和过掺杂样品的 T_c 下降(α 可达0.5甚至更大). 这个行为特征已在许多铜氧化物中被证实. 相图和同位素效应之间的强的联系提示给我们：同位素效应及氧的动力学以某种方式被包含在超导凝聚中，但这种方式似乎决不是任何简单的 BCS 图象. 目前仍没有一个清晰的理论.

7.11 电声耦合的效应及其他吸引机制

BCS 理论在常规低超导电性的描述中取得了巨大的成功，它

的基本思想是基于金属中自由电子，在充分地接近费米面时，经受到相互吸引的作用，而出现配对凝聚. 根据 Frohlich 的建议，BCS 中假设这个吸引相互作用是由于离子点阵受到电子的极化，即所谓的电子-声子-电子相互作用. 在 BCS 的框架下，近费米面处的电子间的任何类型吸引相互作用，都会引致超导电性.

自由的裸电子间有强烈的排斥作用，然而，金属中的电子埋入在介质中，这个介质的最主要组分是晶格的正离子芯，还有就是其他的传导电子自身. 这个介质将通过屏蔽裸电荷使裸库仑排斥作用减弱（对应于介电常数 ϵ_r 的增加）. 但是困难之处是要弄明白，怎样能够使裸相互作用还能变号（对应于 ϵ_r 为负），出现吸引作用.

考虑示于图7.11中的情况. 原点处放置着的负电荷被介质屏蔽. 图(a) 中我们有正常的情况，负电荷将正电荷拉向它自己，结果减弱了向内的拉正电荷的力，这样也就减弱了排斥附近的其他电子的力. 但并未改变作用力的符号. 在图(b)中，出现了过屏蔽. 负电荷吸引了如此多的正电荷，以至于对其他的附近的负电荷的作用力已经改变了符号. 这正是我们所预期出现的情形：使一个电子吸引附近的另一个电子的情形. 但表面上看这是一个佯谬：净场对正电荷是排斥的，是什么能保持正的屏蔽电荷处在这种状态？或者说，实际中能出现这种过屏蔽吗？在离子点阵的情形中，至少有一种可能的情况是可以

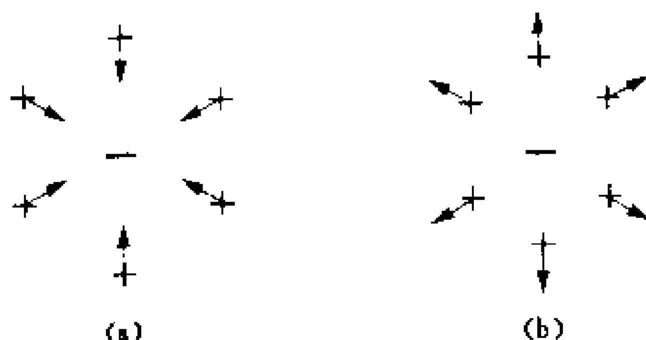


图7.11　介质对原点处负电荷的响应. (a) 常规屏蔽：正的极化电荷移向原点，这区域的净电荷仍是负的，电场方向仍是指向原点的；(b) 过屏蔽：正的极化电荷的浓度已超过原点的负电荷，电场方向已指向外. 对其他的负电子有吸引力，如何能出现这种情形？

实现的.它是动力学的.想像在原点的电荷如果是在振荡着,如果振荡的频率恰好是低于晶格共振频率,它可以导致过屏蔽.还有其他的可能性,因为这里主要是简述物理图象,不在这里详细介绍.定量上看,是用一个矩阵元表示电子从动量 $\boldsymbol{k}_1$ 散射到动量 $\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{q}$,同时第二个电子从 $\boldsymbol{k}_2$ 同步地散射到 $\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{q}$,总动量守恒.在介质中,引入介质的相对介电常数 ε_r,它与 $\boldsymbol{q},\omega$ 有关,在一定条件下,它成为负的,对应着吸引力出现.这里也不仔细介绍,声子的贡献可以进入这个介电常数中,这个系统中相伴出现的全部的电子极化模,都可以进入介电常数中.诸如带间或电子—空穴激子跃迁(对应于原子的或十分局域的电极化,如 CuO_2 平面的 Cu 和 O 原子间的电荷转移),还有如等离体子(plasmons)由库仑场控制的载流子密度振荡也可以包含在内.以各类电极化率求和的方式贡献到介电常数中.即 $\varepsilon=\varepsilon_{ph}+\varepsilon_e$,在这个简单模型中,声子(离子)贡献与电子贡献是独立处理的.ε_e 中允许包含等离子体(plasma)及带间跃迁等的贡献.在常规超导体中,主导的贡献是声子机制.可以通过声子谱的测量获取信息.并被证明与 BCS 理论符合的很好.

各种铜氧化物的声子谱,利用非弹性中子谱、红外和喇曼谱已经确定.因为每单胞中有许多原子,声子谱很复杂.但是可以有把握的说,目前对它已有很好的认别了.例如 $YBa_2Cu_3O_7$ 内36个光学模,有的是喇曼激活的,有的是红外激活的.但是,有没有证据可以说,在铜氧化物中声子机制也是配对的主导作用呢?在常规超导体中,有强烈的证据表明吸引相互作用的源,来自有效电子声子耦合函数 $\alpha^2(\omega)F(\omega)$.它是从隧道实验及同位素效应中确定的.在铜氧化物中,没有可靠的隧道数据,加上反常的同位素效应,使我们不能直接地肯定回答上述问题.间接的证据是存在的,比如软模,它可以导致晶格不稳定性.然而铜氧化物中的正交-四方相变,似乎无法与超导转变 T_c 密切相关起来.

几个一般性的考虑提示出,用声子模型解释铜氧化物超导电性是困难的.在铜氧化物中观测到的能隙,给出的并不是很强的耦

合，对应 $N(0)V$(BCS 理论)大约是0.5. 对于已知的声子谱，它们无法解释 T_c 高达100 K 甚至更高. 而且电子态密度仅是常规超导体的十分之一，为达 $N(0)V$ 值，要求 V 是常规超导的十倍，进而要求介电常数是负的，但是非常小. 很难弄明白为什么会是这样. 特别是考虑到在铜氧化物超导电性发现以前，理论上已得出结论：声子模型永远无法计及 T_c 大于30 K. 这是由于 McMillan 指出的强耦合包含的重整化效应导致 T_c 取饱和值. 还有 Migdal 指出的很强的电子-声子相互作用导致晶格不稳定性，这个情况将在为解释铜氧化物超导电性所需的耦合达到之"前"，先发生了结构不稳定性. 输运测量已肯定电子的非弹性散射，主导的不是被声子的散射，而是被别的元激发，可能是某种形式的电子散射. 如果是这样，它似乎在电子有效的配对相互作用中也是主导的. T_c 与载流子浓度相关，且有极大值，在 BCS 框架下，很难用声子频率、电子密度或电声矩阵元给予说明. 有人企图用范霍夫奇异性来解释，但很难与热容、磁化率、输运中与载流子的关系一致调协起来. 所有这些指明，单独的从声子相互作用为基础，解释铜氧化物超导电性是困难的. 必须考虑电子极化的贡献. 撇开理论及模拟的研究，我们来看看实验上给出的铜氧化物介电常数的行为是怎样的.

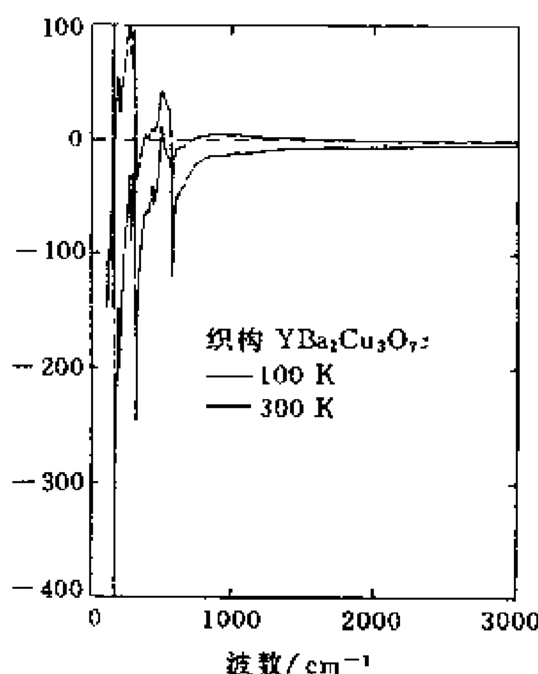


图7.12 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$红外反射测量($q=0$)得到的介电常数实部

图7.12给出的是红外反射的频率依赖中获得的($q=0$)介电常数的实部[7.16]. 图中给出了在

100 K 及300 K 下 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的两条曲线，可以看出在很宽的频率区域有 $\varepsilon<0$，以及声子贡献的峰加在电子的贡献上. 奇异的低频尖峰，在大约800 cm^{-1}以上很快的升至近零值. 在 ε 的负值区，可以看出确有电子的贡献. 在低频端，通常可以把电子的贡献拟合成德鲁得类的贡献及中红外的贡献. 理论上尚未对它们作出一致的解释. 当进入超导态时，德鲁得类型的贡献塌缩为 δ 函数，中红外及声子贡献均变化不大.

其他的实验手段还可以提供 $\boldsymbol{q}\neq0$的结果. 然而一般来说，关于 $\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)$我们知道得还不充分，无论理论上还是实验上. 无法确定的从其中给出关于吸引作用源的信息. 特别是有越来越多的证据肯定了在铜氧化物超导样品中仍有反磁铁自旋涨落存在. 通过交换作用可以使得电子的自旋配对. 这种作用未直接的包含在前面所述的介质的介电常数中，它应反映在所谓的有效介电常数中. 有许多理论模型已认真的讨论了这个问题，在下一章中我们会涉及到.

7.12 两分量超导电性的证据

最近，飞秒（$1fs=10^{-15}s$）时间分辨谱的研究和瞬态光电导率的测量[7.17]用于研究与超导能隙打开相伴随着的准粒子激发的对称性、时间动力学及频率依赖. 发现了两个清晰可分辨的弛豫分量，它们分别是纳秒（$1ns=10^{-9}s$）及皮秒（$1ps=10^{-12}s$）量级. 表明在正常态中，也在超导态中有两种电子态共存. 它们分别是较局域的和较巡游的. 从这两个分量随温度的变化可以看出两种弛豫过程都直接地与超导态凝聚相联系着. 自从高温超导体发现以来，十多年来关于造成高温超导体中电子配对的微观原因的玻色子交换机制仍是未解决的问题. 现存的实验数据分别支持两类十分不同的方案. 在这两个方案中的荷电载流子，一种是较扩展的能带样的态，另一种是较局域的态（如极化子态）. 它们都偏离常规费米液体

理论(包括计入了各向异性和阻尼修正的理论).在常规低温超导体中,隧道谱连同艾里舍贝格(Eliashberg)理论一起令人信服地证实了电声子作用扮演着基本的角色.理论提供的谱密度与声子频率分布十分吻合.将它们用于高温超导体,受限于能量,即 $E\leqslant$ 200 meV.因为尚不能加工出能承受较大电压的结.Holcomb 等人[7.18]用热调制谱仪(又称热差分反射谱仪)的光学研究,使情况大大改善,能量范围可高到5 eV,他们的工作发现,在 Y,Bi,Tl 等样品上,除了低能元激发的贡献外,还有一个能量为1.6~2.1 eV的激子型激发,贡献于配对机制中.同时用自洽的艾里舍贝格理论分析给出了预言的 T_c 和计算的隙函数 $\Delta(\omega T)$ 与 Holcomb 等人的谱很符合.在这些研究的启发下,Stevens 等人使用超快速动力学光学响应的方法,提供了载流子动力学的研究[7.17,7.19].用简并的 Pump/Probe 谱仪,发现了在 1.5 eV 附近动力学响应中包含两个分量,一个是快速的(约5 ps)与温度有关的幅,行为似二流体模型;另一个是长寿命的(慢速的、大于10ns)成分,它显示出在 T_c 以下有热激活式的行为,隙值约为 $3.5k_BT_c$,快速分量在0.8~3.0 eV区域上的色散十分接近于热调制谱仪研究给出的行为.

由于篇幅限制,无法在此详细介绍.有兴趣的读者参阅有关文献[7.17,7.18,7.19].除了前面提到的以外,发现有两种元激发存在的还有 ARPES 研究[7.22]、皮秒共振喇曼研究[7.20]、EXAFS 关于两种条纹介观调制的研究[7.21]等等.虽然,关于两分量的认真研究刚刚开始,其本质尚不清楚.但是不言而喻,解放思路,开辟新的探查技术是十分重要的.

参考文献

7.1 J. W. Loran et al. 1994, Research Review (Cambridge University of Cambridge IRC in Superconductivity)

7.2 A. Porch et al, Physica, C214 (1993) 350

7.3 K. Zhang, Phys. Rev. Lett., 73 (1994) 2484

7.4 Guo Meng Zhao et al. Physica, C282 287(1997)202

7.5 Guo Meng Zhao, et al, Nature, 385 (1997)1752
7.6 N-Klein, Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 3355; K. Zhang. et al, Phys. Rev. Lett., 73 (1994) 2484
7.7 J. Tanaka et al, Physica. C153 155 (1988) 1752
7.8 G. A. Thomas et al, Phys. Rev. Lett., 61(1988) 3396
7.9 R. C. Yu Phys. Rev. Lett., 69 (1992)1431
K. Krishana Phys. Rev lett., 75(1995)3529
7.10 T. Walstedt et al, Mechanism of High Temperature Superconductivity' eds by H. Kammura et al, Springer Verleg, 1989. p. 137
P. C. Hammel, Phys. Rev. Lett., 63 (1989) 1992
7.11 Z. X.. Shen, Phys. Rev. Lett., 70(1993)1553
7.12 D. S. Dessau, Phys Rev. Lett., 66(1991)2160
7.13 J. F-Annett, Physical Properties of High Temperature Superconductivity. Vol. 2. ed. D. M. Ginsberg (Singapore: World Scientific, 1990), p. 571
7.14 D. J. Van Harlingen Physica C, 282-287 (1997) 128
7.15 J. P. Franck et al, Physical Properties of High Temperature Supercouductivity. Vol. 4, ed. D. M. Ginsberg (Singapore, World Scientific, 1994) p. 189
7.16 W. Kres. Etal Phys. Rev., B38(1988)2906. T. Timusk et al, Physical Propenties of High Temperature Superconductivity, vol 1 ed. D. M. Ginsberg (Singapore, World Scientific, 1989) p. 339
7.17 D. Mihailovic, Physica, C282-287 (1997) 186
7.18 M. J. Holcomb, Phys. Rev., B53 (1996)6734
7.19 C. J. Stevens, Phys Rev. Lett., 78(1997)2212
7.20 Z. x. Shen, Phys. Rev. Lett., 78(1997)1771
7.21 T. Merteji, Phys. Rev., B55 (1997) 6061
A. Bianconi, Phys. Rev. Lett., 76 (1996)3412

第八章　与高温超导机制相关的理论研究

8.1　概　　述

之所以立此标题，主要是目前尚没有一个公认的成熟的高温超导理论．但是，以高温超导机制为目标，一并研究正常态反常行为的各种各样的理论在不断发展，提出了许多有启发性的想法．其他学科的科学家也以极大的热情转入高温超导领域，这种学科交叉给高温超导学科注入了新的血液．超导配对机制的核心问题是找到一个适当的中间媒介，在一定条件下，使强关联多电子系统的准粒子之间出现有效的吸引力，配对状态在能量上比“单个”状态有利．因为各种模型均在不同程度上得到了与某些实验符合的结果，说明其中有可能包含了正确的内容．各个模型也在不同程度上存在着不尽如人意之处，有待进一步发展．理论与实验的关系是实验决定理论，理论又指导实验的相互依存的关系．具体地说，实验的进一步发展不仅由于提高精度获得更精确的结果，同时在理论的指导下有时还要不断的修正某些错误的结论，或者认识到各种测试手段的内在局限性，从而发展新的实验技术．高温超导物理研究短短的十年历史，就是在理论-实验的密切相互影响中前进着的．理论工作者应密切注视实验的进展，反之实验工作者也应了解理论的进展．只有这样才能使各自的工作立足于物理的前沿．理论与实验脱节仍是当前国内高温超导研究中一个应注意解决的弊端．下面介绍一些机制模型的物理概念，尽量避免过多的数学推导．

高 T_c 超导电性发现后，人们很自然会问，它与原来人们对液氦温区超导电性的理解本质上是否是一样的?超导电性是1911年

发现的，直到50年代后期，才对这一现象的物理本质有了一个完整的、满意的认识. 超导电性是一种宏观量子现象，它表明这时存在着多粒子系统的凝聚状态的波函数，这个波函数有振幅和相位，在宏观尺度上，能保持相位的相干性. 用杨振宁提出的术语，这是一种非对角长程有序现象. 一定意义上，它很类似于(但不等同于)液氦的超流动性. 配对的电子一定意义上扮演玻色子的角色. 引起电子配对和凝聚的微观相互作用是电子间通过交换声子引起的吸引作用. 十年来对高温超导电性的研究表明，它仍然是和液氦温区的超导电性一样，是一种长程有序现象，是配对电子的凝聚. 持续电流的实验，表明它的电阻率至少小于$10^{-22}\Omega\cdot cm$，证明了在一定意义下的零电阻. 直流迈斯纳效应证明了它是一个体积效应，存在着一定意义下的完全抗磁性. 约瑟夫森效应、磁通量子化效应等量子相干效应表现了它是一种宏观量子现象，并且是电子配对. 这些对理解高温超导电性的本质是非常重要的. 现在的问题是什么样的微观机制导致电子配对和凝聚？为什么 T_c 这样高？目前，还没有一个令人满意的回答. 为了寻找满意的回答，有一些重要的实验事实或问题是应该面对的. 它们是：

(1) 高温超导铜氧化物是一个强关联的电子体系.

(2) 有费米面存在，测量的态密度谱中有陡峭的边界.

(3) 组分和结构有决定性意义吗？目前研究最多的是高温超导铜氧化物，发展的理论模型很多是针对 CuO_2平面的，但它讨论的主要是强关联导致的磁有序背景中一定数目的载流子的行为，可能具有普遍意义. 但是，CuO_2双层甚至多层对高 T_c 是否有决定性意义？这个问题有待探察.

(4) 氧位的载流子要有适当的浓度，过多或过少对超导都不利.

(5) 有严重的各向异性；超导电性是二维的性质，一定要考虑层间耦合. 最小的单元至少是包含 CuO_2双层的完整的单胞层.

(6) 对高 T_c 超导体来说，电子-声子机制可能不是主要的中

介，一定要考虑电子-电子的某种中介.

(7) 要在正常态反常的电子态基础上建立超导理论.因为正常态的反常中包含着电子体系特殊的相互作用机制，对超导相的出现是本征性的.等等.

理论研究可以概括为三种类型：

(1) 第一性原理的电子结构计算研究.用局域密度泛函为基础的电子结构计算获得了与实验符合的费米面，包括体积和形状.这一成果鼓舞了人们的信心.在这个基础上有人进一步考虑强关联修正，例如，加入梯度项或大 U 项修正，并研究其自洽迭代方案.鞍点、蜂巢状、及费米面几何与反常物性的联系等，也都是正在研究和值得深入研究的问题.

(2) 模型哈密顿量(以 Hubbard 模型及其变种为主的)严格解及数值研究.例如：排斥型 Hubbard 中的吸引力及基态长程序、二维 Luttinger 问题及费米液体(Fermi Liquid)向非费米液体(Non-Fermi Liquid)行为的过渡问题.

(3) 高温超导机制模型的定性和半定量研究.这种研究包括各种微观机制模型以及一些唯象模型的研究.我们仅介绍一些有代表性的模型.所谓代表性包含两重含义：第一，这个模型能解释正常态和超导态中大多数的重要反常行为，而不是只解释一二个反常行为.第二，还要在国际上受到重视，重要的大实验室正在试图判定它们的正确与否，或被同行们引用讨论较多的.我们在这里将按照它是微观的还是唯象的；是基于常规费米液体理论的还是基于非常规费米液体理论的；是倾向于 BCS 的 s 波配对的还是非 BCS 的 d 波配对等类型，选出一二个代表加以介绍.

8.2 局域密度泛函(LDF)能带计算

在高温超导体刚刚发现不久，许多研究组计算了 La_2CuO_4 及 $YBa_2Cu_3O_7$ 的能带结构，给出了以 Cu-O 键为主要特征的准二维能

带.虽然这些较早期的结果被后来收敛得更好的结果所改进,但是它们对人们认识高温超导体电子结构的特点、推动二维强关联模型研究的发展起到了很大作用.当时的侧重点是为了粗略地阐明整体成键性质,并不企图精确预言费米面的几何.随着研究的逐步深入,费米面问题处在了一个十分重要的理论位置,成为了判定理论方案优劣的一个重要试金石.角分辨光电子谱实验对费米面的精确小心的绘制,不断地提供出更丰富的信息.要求更精确地计算费米面的形状、色散、鞍点等诸方面.这就对计算的可靠性、精度提出了更高的要求.同时也进一步暴露了局域密度泛函能带理论的局限性.要求面对强关联问题的挑战,发展包含强库仑关联的修正理论.以局域密度泛函为基础的所谓"第一性原理"的能带理论,尽管在某些方面给出了定性的甚至定量的描述,在有些方面仍存在着较大的差距.普遍认为这是由于不能或未能包含有效的强关联所致.这个在过渡金属氧化物中已困扰人们很久的问题,在高温超导中又突显出来.强关联模型哈密顿,如 Hubbard 类型,在磁性、一维问题上的成功,扩展它们用来研究反铁磁-超导共存的二维 Cu-O 平面系统,应是顺理成章的.模型中包含的 U(库仑排斥能)、t(位间转移能)、Δ(电荷转移能)等参数,可以用第一性原理的限制密度泛函等方法进行计算.计算有效的强关联参量的要害是通过适当的方式施加限制,以便得到较为局域化的轨道.这些计算参量对于分析实验数据、判定在模型中参数的取舍等是有意义的.不同的近似方法给出了大致相近的结果.表3.1列出的结果仅供参考.

沿着弱关联的能带理论的思路,进行强关联修正,不失为另一种可行的探索.较有代表性的是所谓"LDA+U"方案,实际上是在局域密度泛函理论基础上进行的修正.这个方法强调局域化是受在位库仑相互作用 U(而不是被 Stoner 交换作用 I)所控制,从而附加一个与自旋和轨道相关的单电子势.计算结果表明,对于许多 3d 过渡族氧化物电子结构是成功的.对通常的 LDF 结果给出了明显的修正.给出了令人满意的绝缘能隙.这个方法的另一个优点

是在通常 LDF 理论的基础上很容易作出关联作用的修正. 将平均占有数的涨落作为基本变数,平均占有数由 LDF 自洽计算而得,避免了不应有的修正重复.

8.3 模型哈密顿的严格解及数值计算研究

8.3.1 严格解

对于强关联系统,常规微扰论方法失效. 因而人们不得不依赖某些近似方法(如变分法)以便计算系统的性质. 问题在于这些近似引起的误差往往是很难估计的. 这样,对强关联系统的任何严格的数学结果都是有价值的. 通常是计算基态的能态密度. 将严格的结果与近似的结果作比较,可以使人们了解哪种近似方法较好些. 然而,除了一维情形,强关联系统的较精确的能态密度,仅能用数值方法计算"小样品"而获得.

相互作用电子系统的 Hubbard 模型,类似于自旋-自旋相互作用系统的伊辛(Ising)模型,是能够显示或包容"实在世界"许多特性的最简单的模型. 对它的定性解析研究比伊辛模型要困难的多. 经过三十多年的研究,人们对它的基本性质的许多方面仍然是不清楚的. 在这里我们不能介绍或考查关于这个模型严格地说人们已知道了些什么,以及在严格数学解析的意义下正在研究的问题的概貌. 在这里只是强调指出,目前相当多的理论物理学家相信,对 Hubbard 模型的研究对于最终搞清高温超导体的本质特性会作出贡献.

高温超导铜氧化物有着极复杂的电子浓度-温度相图,其中包含着磁性相变及向超导的转变、金属-绝缘转变、正常费米液体金属相-非费米液体金属相的转变等. 由电子的动能以及其相互作用势能共同决定的这些丰富的行为,向物理学家提出了巨大的有刺激性的挑战. 通过对 Hubbard 模型进一步研究,可能使人们更好地理解全同性原理(泡利不相容原理)如何导致如此丰富的属性!

近几年来,对 Hubbard 模型(及其各种变种)所包容的物理内涵的研究,取得了不少的结果.精密地考察了许多基本问题,有些是在数值模拟的配合下完成的.这些基本问题包括:隙间态、相分离、附加空穴局域化及巡游性、吸引力、配对及超导性,等等.关于高温超导机制,虽然 BCS 理论和非对角长程序的概念已建立了三十多年,然而还未找到一个强相互作用电子模型,可以严格建立起超导有序.最近在这方面有了一些突破.杨振宁发现有可能在 Hubbard 模型($-U$ 情形)中找到一类本征态具有非对角长程序,从而推动了一系列的重要研究,包括局域 η 配对和发现一类新的超固体(CDW 与超流相共存).

在本节的最后,引用严格解问题的公认权威 E. H. Lieb 近期给出的一个待解问题的表述,来介绍严格解研究前沿的情况.这个表述是:"证明在半满、排斥型 Hubbard 模型、hypercubic 点阵、二维情形中,存在有反铁磁长程序基态;在大于二维有限温度情形中,对于怎样的格点 N,吸引型 Hubbard 模型有长程序."在这个表述中有许多名词,不在这里一一说明.我们只强调指出,高温超导铜氧化物的母化合物(即未掺杂、半满情形)在反铁磁温度以下($T<T_N$)时,是长程反铁磁有序态.面对这一基本事实,人们相信应该被包容在 Hubbard 模型中,并已有数值结果,但至今尚未给出严格的解析证明.从这里可以看出严格解析研究步履多艰难!

8.3.2 数值计算研究

由于历史的原因,人们常将理论物理学家区分为概念的解析的理论物理学家和定量的理论物理学家.他们相互之间交流不多.目前,这个分界已变得很模糊不清了.因为面对的问题是如此困难,当前世界上较大的研究组,已逐渐变成为并行使用完善的解析与数值工具来开展研究,以求给出有说服力的回答.

在强关联的严格解析研究进展的同时,Hubbard 模型及相关的模型的数值研究也取得了不少结果.使用最多的方法是团簇

(cluster)精确对角化技术和量子蒙特卡罗方法. 对角化方法相对来说更精确些，但受到“尺寸效应”的限制. 主要使用 Lanczos(递推)技术，尚不能计算较大尺寸的团簇. 蒙特卡罗方法的困难是著名的费米子符号问题，尚不能计算较低温度的情形. 尽管如此，仍取得了许多有意义和有趣的结果.

用单带 Hubbard 模型研究隙间态使人们认识到隙间态是强关联电子体系的普适特征. 因而未必是决定高温超导的最关键因素. 因为非超导的甚至非金属的情形中也存在隙间态. 直接用关联函数探察长程序，在目前允许的计算条件下，尚未给出存在非对角长程序的信息. 因而已有人怀疑单带模型的有效性.

用 t-J 模型研究费米面已给出了“大费米面”的结果，即给出了与 Luttinger 定理一致的、与$1\pm x$ 呈正比(x 是掺杂浓度)的费米面. 这意味着铜离子上的空穴对费米面也有贡献. Luttinger 定理告诉我们，电子间相互作用并不改变无相互作用时费米面包围的体积. 这一研究结果还须改进. 存在大费米面是在16～20位的团簇中用对角化技术求得的. 该计算中关于费米面的定义(数密度＝1/2)的合理性尚待论证. t-J 模型的另一个重要结果是证明了相分离的存在. 从而指明相分离可能是电子集合的属性. 只是这一结果($J=3t$)尚须向更现实的参数空间($J<t$)推移. 并需考虑库仑长程效应. 还有人在近相分离的区域给出了超导存在的迹象，但尚不能给出最后的结论. 也有人讨论了迈斯纳效应及磁通量子化，也获得一些有意义的结果. 但是必须小心！迈斯纳效应和磁通量子化只是超导电性的必要条件，必须小心看待这些结果.

一个值得注意的趋向是转向多带 Hubbard 模型的研究. 如三带 t-J 模型、三带 t-V 模型等. 有关的参数被扩展至更大的区域中，$-U$ 或 $-V$ 模型也包括在内. 使用对关联函数探察超导电性的工作仍在进行中.

虽然，要从理论上给出高温超导体的完整的、复杂的相图，还有很长的路要走，但是磁性相与超导相可在同一模型下进行研究，

已是很令人鼓舞的了.

8.4 基本取得共识的一些结果

一些能解释高温超导电性的理论必定建筑在对其正常态特别是低能激发有充分了解的基础之上。例如,人们必须知道是否这些元激发仍然能与弱相互作用电子气中的元激发一一对应着,因为这是在铜氧化物超导体中能应用准粒子概念及费米液体理论的前提条件。下面将扼要给出一些例证,表明铜氧化物超导体正常态的元激发并不是这样的。

8.4.1 掺杂莫特绝缘体(不是掺杂半导体)

准粒子概念解释常规金属物理性质是非常成功的,然而在铜氧化物超导体中有许多性质与常规金属的性质十分不同. 从相图可以看出,一个十分重要的事实是,高温超导材料母化合物(例如$La_{2-x}Sr_xCuO_4$的近邻La_2CuO_4)是一个反磁铁绝缘体(半导体),而不是金属. 按常规的分析,La 是+3价,O 是-2价. 它们是闭壳结构. Cu 是+2价,Cu3d 壳中每单胞只有一个空穴,按预期La_2CuO_4应有一个半满的能带,呈现出金属行为. 但是这个材料,反铁磁有序温度T_N(约300 K)以上及以下呈现的是绝缘体(或半导体)行为. 这个事实是电子间有强库仑关联的重要证据. 电子被电子间的强的库仑排斥所限制,不能像在金属中那样自由地在格点上移动. 通常称它们是莫特绝缘体(更细致些,是莫特绝缘体中的一类,叫电荷转移型绝缘体,CTI). 以La_2CuO_4为母体,掺入少量附加空穴,情况就发生了变化. 例如Sr^{2+}取代部分La^{3+}(取代量小于0.02),由于无序,可以预期有所谓的安德森局域化出现. 这是当在莫特绝缘体中掺入少量空穴(或电子)时,由于随机杂质势,一般来说应出现的情况. 当再进一步掺杂时,杂质势被屏蔽,可以预期,载流子又可以自由运动了,这个系统成为导电的、呈现金属性,虽然

是很坏的金属，电阻值很高，甚至在掺入10%～20%时可以出现超导性，T_c 很高. 各种输运性质，如电阻率及霍耳系数，在低掺杂时，它们似乎仅与掺入量 x 有关，而与 Cu 上的空穴无关. 然而，当进一步掺杂成金属后，光电子谱指明费米面是大费米面，其体积与总空穴数 $1+x$ 相关. 这是标准的能带计算所预言的，这种计算并未计入电子间的强相互作用. 从 x 如何过渡到 $1+x$，目前尚未弄明白，仍是一个理论的热点问题.

铜氧化物超导体 CuO_2 平面是主要的结构单元. 掺入的载流子进入 CuO_2 平面，导致了物理性质发生了重大的改变，导致丰富的相图. 它深刻地指明电子间有强关联. 由于强关联，掺入的空穴主要是在氧位上，使部分 -2价氧成为 -1价氧. 但是它们又不是与 Cu 上的空穴彼此近独立或者是弱相关的. 掺入的载流子处在所谓的"隙间态"上. 这些隙间态是随着掺杂而生成的，位在原来母体化合物的能隙中. 在这点上很像是个掺杂半导体. 但是铜氧化物不是掺杂半导体. 因为新生成的隙间态，严重地改变了原有的导带及价带，原有的部分价带和导带重新组合成新的隙间态. 作为对比，在掺杂半导体中价带和导带的位置及权重基本不变，充其量只是改变了其占有状态而已. 在铜氧化物中，原有的价带和导带有部分权重转移到隙内. 光电子谱实验已定出费米面附近的态中，氧的组分占70%，Cu 的组分占30%. 这个隙间态是由于掺入的载流子与 Cu 位上的空穴间的强耦合造成的. 这个耦合目前尚未完全搞明白. 但是掺入载流子与 Cu 位自旋自由度的强耦合已有了较多的研究. 得到了一些较明晰的与实验吻合的图象(下面介绍). 应该指出，微扰研究是注定要失败的. 必须发展更复杂的非微扰方法. 目前这样的方法仍在探索中，仅只作了些尝试性的研究. 更多的工作仍是从弱耦合出发($U \ll W$)，或极强的耦合模型($U \gg W$)出发，向铜氧化物的真实参数区域($U \geqslant W$)逼近，做一些近似的处理. 虽然不尽如人意，应该说，创造和发展出的新概念还是十分丰富的.

物理学家总喜欢用简洁优美的模型，抓住问题的主要方面. 例

如，许多理论采用单带 Hubbard 模型来描写掺杂 CuO_2平面的低能激发，平方格子每一个格点位置上有一个轨道，用在位库仑排斥能 U 限制其上的双占据，在最近邻各格点$\langle ij\rangle$间可以跳迁，用跳迁矩阵元 t 表示. 这种体系的哈密顿量可以写为

$$H = t\sum_{\langle ij\rangle\sigma}(C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U\sum_{j} n_{j\downarrow}n_{j\uparrow}, \qquad (8.1)$$

这里 $C_{j\sigma}^{\dagger}(C_{j\sigma})$在位置 j 上产生(湮灭)自旋为 σ 的电子，$n_j = C_{j\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}$为电子数算符. 当 $U/t\gg1$时，这个模型可以化为 t-J 模型，

$$H = t\sum_{\langle j\sigma\rangle\sigma}(\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}\hat{C}_{j\sigma} + \text{h.c.}) + J\sum_{\langle ij\rangle}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j. \qquad (8.2)$$

近邻自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_j$ 之间的反铁磁交换常数 $J=4t^2/U$. 典型数值 $J=0.1$ eV，$t=0.2\sim0.4$ eV. $\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}$算符上的 ^ 表示在给定位置上没有多于一个电子的占据.

有许多研究组对这个模型作了相当认真的研究，目前仍在继续. 在这个基础上又发展了一些更复杂的模型，以便更进一步地与实验数据如光电子谱的细节做比较. 在这些更复杂的模型中，研究最多的是三带模型. 如 Emery 模型，它考虑了 $Cu3d_{x^2-y^2}$轨道和氧的$2p_{x,y}$轨道(详见第二章).

U_d($Cu3d_{x^2-y^2}$轨道上占据两个空穴的在位库仑能)、t_{pd}(Cu-O 轨道间的跳迁矩阵元)及 $\varepsilon=\varepsilon_p-\varepsilon_d$(p 与 d 轨道能量之差)，是这个模型的三个最重要的参数. 有的研究组将这些参数取定，尽量逼近实际情况，并作了解析分析研究. 有的则是在较广泛的参数空间中探察，重点研究该模型的可能的物理内涵. 这个模型的本质特性是 O 位上的荷电空穴与近邻 Cu 位上的空穴之间有较大的交换相互作用. 由于 U_d 通常大于 t_{pd}，情形类似于海特勒-伦敦(Heitler-London)极限下的氢分子(H_2)：氢分子中的两个电子形成单重态(s). 这里，类似的情况发生在两个空穴之间，一个空穴占据 Cu 位(d^9)，另一个轨道包含四个近邻配位氧，交换相互作用导致所谓的 Zhang-Rice 单重态和三重态. 更严密的考察发现与上 Hubbard 带隔开一个隙(电荷转移隙). 这个单重态显示出基本上与一个有效

的单带 Hubbard 模型有相同的物理内涵. 这个有效的单带 Hubbard 模型中的 U 取为电荷转移隙 Δ 的量级, t 由单重态的跳迁矩阵元给出. 最值得注意的是 X 射线吸收谱的实验证据支持这个图象, 即这个有效的 Hubbard 带是Cu-O混合态. 并证实了这个模型的重要预言: 上 Hubbard 带中的态应该减少. 当空穴掺杂量增加时, 实验上显示出隙间态增长的同时相伴随的谱权重转移就是这样的, 见图8.1[8.41].

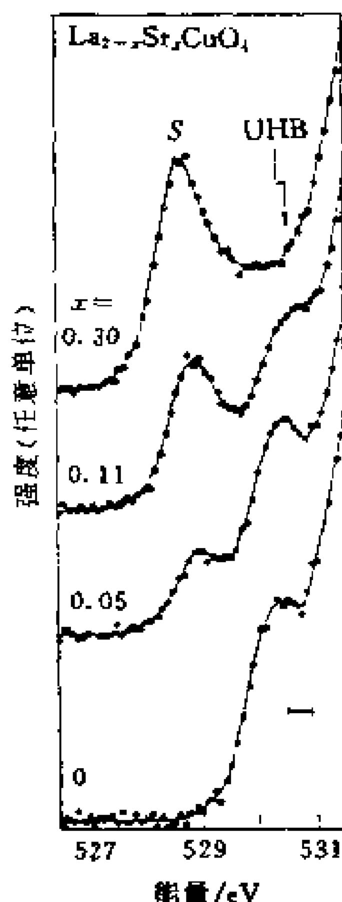


图8.1 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$不同掺杂浓度样品的 X 射线吸收谱. 530 eV 处的峰对应上 Hubbard 带. 随掺杂量增加, 峰强减小

这个令人吃惊的结果与常规半导体中掺杂的行为完全不同—— 在常规半导体中, 导带中态的数目是由原子数目确定的, 与价带中的空穴数目无关. 这种行为差异是电子体系强关联的重要表现之一. 它导致了相图中包含着的丰富的相变及物性反常.

8.4.2 强关联的描述

在 Emery 模型设置的参数组中 U_d 是主导的能量, 与它相比, t 是个小量. 因此, 已有了一个小参数. 为什么强关联电子系统被认为比弱关联系统更难处理呢? 为了回答它, 考虑一个哈密顿量 $H=H_0+H_1$, 假设 H_0已可对角化, 我们近似地处理 H_1. 我们希望知道 $\exp[\lambda(H_0+H_1)]$对系统的效应. 当 $\lambda=it$ 时, 它是时间演进算符当 $\lambda=(k_BT)^{-1}$时它是统计算符). 将 H_0的效应分开写成:

$$e^{\lambda H_0}=e^{\lambda H_0}T_\tau\exp\left[\int_0^\lambda d\tau H_1(\tau)\right], \tag{8.3}$$

这里 T_τ 是时序算符，$H_1(\tau)=e^{\tau H_0}H_1e^{-\tau H_0}$. 使用 Wick 定理，要求那些可将 H_0对角化的算符服从简单的反对易关系，例如

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma}, \tag{8.4}$$

就是这种情形.

但是 t-J 模型来自 Hubbard 模型的大 U 极限，它的哈密顿量是

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{C}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{j\sigma} + J \sum_{\langle ij \rangle} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j, \tag{8.5}$$

$$\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger} = C_{i\sigma}^{\dagger}(1 - n_{i,-\sigma}). \tag{8.6}$$

当动能部分选为 H_0时，$\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}$并不满足简单的反对易关系，并且不再可以将 Wick 定理用于它的原始形式. 虽然可以推广，包含更一般的对易关系，但是接下来的计算变得十分复杂. 这就是强关联系统更难处理的原因(更不用说将动能部分与势能部分放在同等地位来处理的本征的困难问题了). 避开上述困难的方案之一是引入辅助场，如 slave bosons（或 slave fermions，还有 fermion-spin). 令 $\hat{C}_{i\sigma}^{\dagger}=f_{i\sigma}^{\dagger}b_i$ 以及 $\hat{C}_{i\sigma}=f_{i\sigma}b_i^{\dagger}$ (这里 $f_{i\sigma}^{\dagger}$ 是费米子，$b_i^{\dagger}$ 是玻色子，$b_i^{\dagger}$ (b_i) 产生(湮灭)空态). 在(8.5)式中，双占据被排除，即这两个场必须满足辅助条件：在每一个位置 i 上或者不占据，或者单占据，也就是

$$\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + b_i^{\dagger} b_i = 1. \tag{8.7}$$

一维情形下，对电荷和自旋自由度分别引入不同的场，是特别有用的，这时自旋和电荷是分离的. 但在二维情形中，自旋和电荷更像是未分离的. 通常辅助场方法中使用平均场近似，使得问题大大简化，但这样处理意味着二维情形下的自旋电荷分离. 因此，上述方法的结果，尚需进一步澄清.

还有其他的方法，例如投影方法[8.3]，试图避开 Wick(威克)定理的困难，不在这里一一赘述. 也都需要进一步工作，以使达到令人们普遍接受的程度.

8.4.3 串势与载流子的退局域化

为了对进入反铁磁体的空穴行为有进一步直观的理解，让我们从一个附加空穴的问题开始. 尽管这个问题表面上很简单，实际处理时要复杂的多. 为了分析它，已经花费了很大的努力. 空穴的物理性质起因于它的动能与这个空穴附近(由于反铁磁排列的失配)的超交换能量的损失之间的竞争. 显然，在空穴的周围，反铁磁序参数的模(幅值)将减小，在这个自旋口袋中的载流子巡游性将增加. 在强耦合(参数)区，空穴的双占据被抑制，附加空穴的行为显现出令人感兴趣的图象. 作为原始态，一个空穴被加入到反铁磁背景中的某个位置上. 随着时间的演变，由于跳迁项的存在，空穴可以移动某个距离 l，即偏离初始位置. 然而，空穴漂移路径上的自旋排列与奈耳背景要求的取向不一致(见图8.2)，由于空穴移动带来的能量的"花费"正比于 l. 这样对于空穴的限制好似一个有效的线性势，趋向于使空穴局域化. 这样的限制并不是绝对的，已经发现许多复杂的路径可以避开这个线性增长的(正比于 l 的)能量约束，而使得空穴的巡游性增加，如 Trugman 路径[8.72]. 但是，一般而言，这个被称为"串"势的效应对反铁磁体中空穴的物理行为有很强的影响.

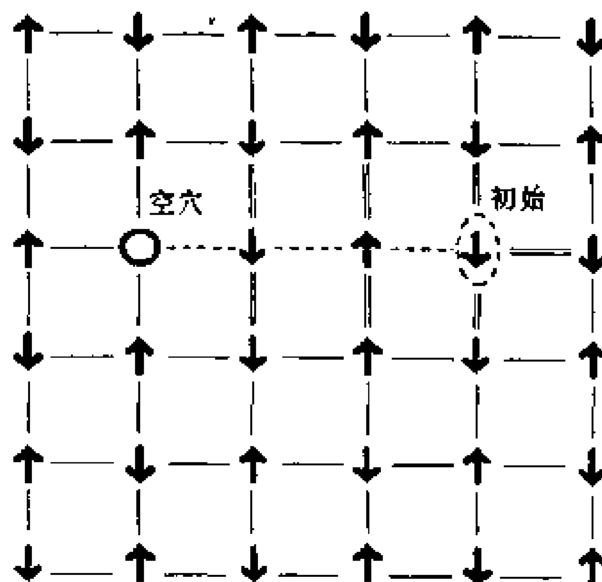


图8.2 反铁磁背景中单空穴的运动，示意串势概念，"初始"表示空穴注入的初始位置. 圆圈表示空穴跳迁三次后的位置，虚线表示这个路径，双线表示铁磁键连接，此处能量升高. 铁磁键链数目随路径长度而增加

让我们考虑,在一个可摇摆的自旋背景中移动的单空穴问题.为了简化,只计入自旋相互作用的伊辛部分,即只考虑称之为t-J_z哈密顿的模型

$$H = J_z \sum_{ij} S_i^z S_j^z - t \sum_{ij\sigma} (\hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{j\sigma} + \hat{C}_{j\sigma}^\dagger \hat{C}_{i\sigma}), \qquad (8.8)$$

其中未包含横向(x,y 平面)自旋涨落. $\hat{C}_{j\sigma}^\dagger \equiv C_{j\sigma}^\dagger (1-n_{j-\sigma})$, $n_{j-\sigma}$表示在 j 格点自旋为$-\sigma$的电子占据数.其他符号如 t-J 模型中的定义.当没有附加空穴时,基态是理想的奈耳态,能量为$E_{0h}=\frac{J_z}{4}\cdot 2N$,下脚标0h 表示零空穴情形.$2N$ 是 N 格位二维方点阵的链接数目(以图8.2为例,加权的格点数为25个,链接数目为50).从团簇中取走任意一个自旋(对应于加入一个附加空穴,形成Zhang-Rice 单重态),用$|0\rangle$表示这种状态.这个态可看为零长度的串态,即除了这个附加空穴与周围四个近邻的连接外,全是反铁磁链接.将 $H'=H-H_{0h}$,并取为 t 单位作用于$|0\rangle$态上,得到

$$H'|0\rangle = J_z|0\rangle - 2|1\rangle, \qquad (8.9)$$

右边第一项是建立一个附加空穴,失去四个反铁磁链接.新的态$|l\rangle$定义为$|l\rangle=\frac{1}{2}\sum_{\tau_l}|\tau_l\rangle$,这里$\{\tau_l\}$表示在$\pm x$和$\pm y$方向上的单位矢量.态$|\tau_l\rangle$表示长度为$l$的串态,它是从零串态将空穴沿$\tau_l$方向移动一个格位后的状态.更一般地,可以定义态$|\tau_1,\tau_2\cdots\tau_l\rangle$它是从零串态$|0\rangle$开始,$l$ 次应用跳迁项而得到的状态.空穴的位置是各矢量的相加:$\tau_1+\tau_2+\cdots+\tau_l$.我们连续的将$H'$作用到$|1\rangle$,$|2\rangle$,$\cdots$,$|l\rangle$,并将这些串态正交归一化,形成串态基组(略去细节).可以得到一个串势问题的离散化方程,取其连续极限形式,改换变量.取$l/a=(J_z/t)^{-1/3}x$(x 表示 l/a 的连续极限,a 是晶格常数).有

$$H'|l\rangle = t(J_z/t)^{2/3}\left(-\sqrt{3}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+x\right)|l\rangle. \qquad (8.10)$$

这个结果清楚地显示出,在没有横向自旋涨落的奈耳(Neel)背景

中的一个附加空穴，其行为可用$(J_z/t)^{2/3}$描述. 从 t-J_z 模型得到这个特征性的参数依赖，并不是严格的. 可用 t-J 模型，计入全部空穴路径和横向自旋涨落后，用数值模型也可以得到这个结果. 在反铁磁体中对空穴串态的描述似乎是抓住了这个复杂问题的许多重要的特征.

通过量纲分析，还可以估算出实空间中这个空穴基态波函数的大小. 假设这个波函数在大的距离下衰减按指数规律，$e^{-(l/L)^2}$，这里 L 表示待寻的典型代表尺度. 改换变量，$(l/L)^2=[(ax)/l]^2(t/J_z)^{2/3}$，引入与 L 对应的无量纲数 b，$l/L\propto x/b$，则有 $b^2=(a/L)^2(t/J_z)^{2/3}$，意味着 $L/a\propto(t/J_z)^{1/3}$.

8.4.4 空穴的动量和能量

现在介绍有关二维 t-J 模型的一些数值结果. 这是对串态未采用任何近似而获得的结果. 在 t-J 模型中单空穴的能量 e_{1h}，取为相对于未掺杂系统的能量值，见图8.3[3,42]. 图中的结果是使用4×4团簇，在单空穴子空间中，采用精确对角化技术得到的. 同一图中还给出了 t-J_z 模型中的单空穴能量(由(8.3)式定义的)，是在8×8团簇上计算的. 对于后一特殊情形，即关闭横向自旋涨落的情形，如果仅研究单空穴，可以采用一种导引下的无规行走方法，它不存在“符号”问题. 因而，t-J_z 模型的单空穴问题可以在较大的团簇上计算. 但遗憾的是，这个方法的优点不能推广到 t-J 模型及多于一个空穴的情形. 图8.3给出的结果是单空穴的能量，相当精确地正比于$(J_z)^{2/3}$. 实际上，最佳化的蒙特卡

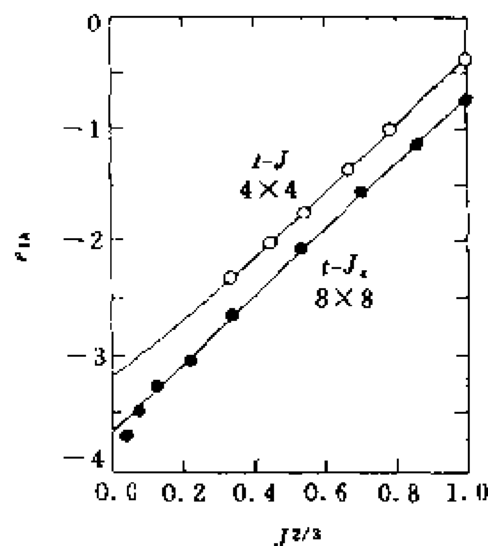


图8.3 单空穴能量随 J 的变化

罗拟合给出

$$e_{1h}/t = - 3.66 + 2.96(J_z/t)^{0.665},$$

与前面介绍的串态图象给出的结果符合得很好.后来,更精确计算,采用了"截断"Lanczos 算法,报导的结果是

$$e_{1h}/t = - 3.620 + 2.94(J_z/t)^{0.666},$$

这是使用50格位团簇和5个数值的精确的基态能而得到的.这个结果,清楚地表明 t-J_z 模型中串态的图象是很好的.

在 t-J 模型中串态图象是否适用,并不很明显.原则上说,横向自旋涨落可以使串态停止,而使奈耳自旋有序保持下来,因此有人认为串态图象并不适宜于 t-J 模型.然而,小团簇上的数值结果给出的基态能可以拟合为

$$e_{1h}/t = - 3.17 + 2.83(J/t)^{0.73} \qquad (当\ 0.2 \leqslant J/t \leqslant 1.0).$$

应该说这里的幂指数是很接近2/3的.可能在参数空间的某些区域,串态的典型时间尺度可比自旋涨落时间尺度快很多,串态不容易被抹掉.换句话说,空穴可以发射一个串态,在正比于时间$1/t$的尺度下复原.同时,海森伯项对应一个时间$1/J$ ($J \leqslant t$)才可中止串态.也有人用动力学谱函数研究空穴激发态,获得相似的结论.因而,似乎串态图象对于横向自旋涨落存在时也适用.

另一个令人感兴趣的问题是 t-J 模型中基态的动量.有人给出是 $k=(\pi/2,\pi/2)$.这个结果并不令人惊奇,因为,在单带 Hubbard 模型中,在 $U/t=0$时已给出费米面的方程为 $\cos k_x + \cos k_y = 0$, $k=(\pi/2,\pi/2)$,属于这个费米面.另外,人们预想对于单空穴,从弱耦合到强耦合,有平滑的过渡.虽然 $U/t \neq 0$时没有给出对称性的论证,指明原始费米面要求全部点保持简并,但是可以合理的预期,当掺入一个空穴时,t-J 模型在 $k=(\pi/2,\pi/2)$处能量最低.$k=(0,\pi)$或$(\pi,0)$态的能量与该能量很接近.这样,小的扰动可以改变空穴的动量.有人甚至利用这三个动量点之间的小能量差去解释铜氧化物中的霍耳反常及大费米面的出现.对于单空穴情形曾有人发展了解析的方法,获得了与数值计算一致的结果.但很

带扩展至更多空穴的情形.

在实空间中空穴波函数的形状示例. 在自旋口袋方案的哈特里-福克计算中[illegible], 表明空穴基态形若雪茄, 即沿晶格对角线的方向拉长. 与数值精确对角化的结果一致. 这个"自旋极化子"的尺度与 J/t [illegible] 成正比. 与串态图象的结果是一致的. 即随 J/t 减小而增加尺寸. 使得数值计算中(使用团簇)的尺寸效应将更严重. 在自旋磁化子内部, 反铁磁序参量已被"耗尽", 但没有铁磁取向的证据. 在合理的参数值 J/t 下, 它不是铁磁的极化子. 在强耦合中, 有效的约束势是线性的, 在弱耦合中有某种其他形式, 但当耦合随 U/t 而变动时, 可以从一种形式平滑的演变成另一种形式. 请注意, 在强关联反铁磁背景下建立串势而俘获住空穴的概念, 与施瑞弗(Schrieffer)-Wen-Zhang 等人[8.47]在自旋波背景下引入的自旋口袋激发, 在概念上没有什么差别. 自旋口袋描写 i 格位周围的无序自旋(即偏离有序自旋)的一个区域. 在简单的紧束缚假设中, 可以包含一些退局域过程[8.47,8.48].

8.4.5 空穴的色散关系

研究反铁磁背景中单空穴的色散关系是有启发性的. 总带宽 W 给出重整化效应的信息. 这里的重整化效应是在空穴传播时产生自旋波和吸收自旋波的重整化效应. (虽然, 在有些情形中用自旋波概念会引起误解). 一旦知道了色散关系, 还可以计算一些可观测量, 与实验做比较. 另外还可以提供出各向异性方面的信息.

图8.4(a)给出了一个有代表性的结果[8.43], 是在4×4团簇上, 固定初态动量 k, 用 Lanczos 算法数值计算得到的. 在迭代中保持原始态的量子数不变. 总带宽 W 定义为态的最大能量与最小能量之差, 最小能量对应着 $k=(\pi/2,\pi/2)$的能量. 最大能量似乎是对应着 $k=(0,0)$(见图8.4)(在反铁磁背景中 $k=(0,0)$与 $k=(\pi,\pi)$是简并的). W 也可以从空穴谱函数第一极点位置得到. 这个总带宽明显地小于自由电子带宽($W=8t$), 并随 J/t 的减少而减小. 带

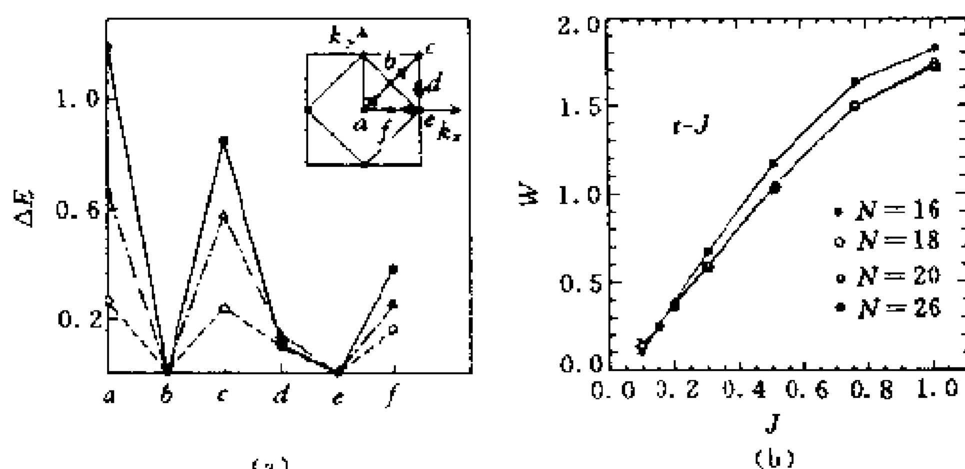


图8.4 (a) 单空穴基态能 ΔE 随动量的变化，当 J/t 分别取为0.2(空圈) 0.4(三角)和1.0(实圆)的结果[8.4]；(b) t-J 模型中带宽随 J 的变化

宽似乎是与 J/t 成正比，至少当 J/t 小时是如此的. 这个结果，各种算法结果是一致的. 令人感兴趣的是三带模型与单带模型的色散关系很相似. 根据前面介绍的串态图象，在反铁磁背景中移动空穴需要一个较大的能量. 由此，这个空穴有一个较大的有效质量 m^*，它反映在带宽 W 比其裸值要小(注意，有效质量的定义中包含色散关系，仅在近带底是适当的；将 m^* 与 W 联系起来并不严格的正确). 图8.4(b)，对不同尺寸的团簇研究 W，使用 Lanczos 算法，可以看出尺寸效应并不明显. 在参数间隔$0.1\leqslant J/t\leqslant 0.5$中 W 近似地呈线性(采用 Born 近似，由于略去了一些图形，给出的结果是 $W\approx 1.5J^{0.79}$)在图8.4(a)中一个有趣的结果是动量 $k=(\pi/2,\pi/2)$和 $k=(0,\pi)$，$(\pi,0)$点的能量是简并的. 这是在4×4团簇下获得的结果. 在体极限下，这两个动量点的能量彼此很接近. 从 Hubbard 模型的分析中也给出，无相互作用极限 $U/t=0$时，这两个动量点都属于费米面. 这样，可以预期在弱耦合情形下，应只有小的"分裂". 这个特征的信息，也有人在强耦合极限中给出[8.5]. 它们是用 Born 近似，在 $U/t=0.2$在32×32团簇中计算得到的，示于图8.5中[8.6].

还有人用格林函数蒙特卡罗方法，在12×12团簇中数值模拟，

其结果与 Born 近似结果一致. 他们数值模拟的结果, 可以很好的拟合成:

$$E(\boldsymbol{k}) = -1.255 + 0.34\cos k_x \cos k_y + 0.13(\cos 2k_x + \cos 2k_y). \tag{8.11}$$

它显示出,空穴"宁愿"在从属于同一子晶格的格位上移动,以避免使反铁磁背景发生畸变. 这个色散关系指出, $k=(\pi/2,\pi/2)$与 $k=(0,\pi)$, $(\pi,0)$间的能量差 ΔE, 只是带宽的一小部分. 这个结果提醒人们在考虑 $k=(\pi/2,\pi/2)$附近费米面空穴包时,选取的温度,应该比 ΔE 要小,以防止上述两个态之间的混合. 这个细节已有人注意到了,并用它来解释霍耳系数随温度的变化.

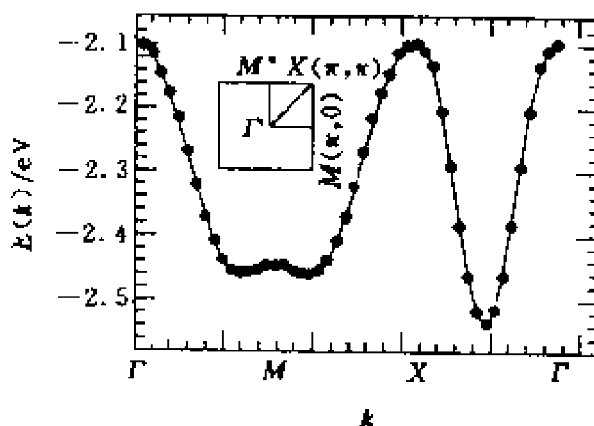


图8.5 沿 BZ 中 Γ—M—M—Γ 方向的色散曲线,格点数32, $J/t=0.2$.

8.4.6 单空穴的动力学性质

精确对角化可以提供模型的动力学性质. 因为大部分实验信息是作为频率函数的动力学响应. 这样用 Lanczs 算法提供的动力学结果可以直接与实验比较. 特别是可以估算铁磁背景中单空穴(即特定载流子浓度的)谱函数 $A(\boldsymbol{k}\omega)$. 当将超导体正常态中的空穴行为认为是独立粒子时,这个谱函数可以与光电子谱对照. 特别重要的是,可以考虑在这个谱中是否存在有准粒子样的元激发(即空穴格林函数的极点是否有不为零的"残余"). 下节将讨论.

值得指出的是对于反铁磁背景中的空穴,还可描述为另一种图象: 极化子. 它是由 Su 等人和 Chen-Schuttler 等人建立的[8,7].

对于 t-J 模型,单空穴谱函数定义为

$$A(p,\omega)=\sum_n |\langle\varphi_n|C_{p\sigma}|\varphi_0^N\rangle|^2\delta(\omega-(E_n-E_0)), \quad (8.12)$$

这里空穴算符 $C_{p\sigma}$ 湮灭动量为 p 自旋为 σ 的空穴，$|\varphi_0^N\rangle$ 是未掺杂系统的基态，$|\varphi_n\rangle$ 是动量为 p 自旋为 σ 的单空穴子空间中的本征态，它们的能量分别是 E_0 和 E_n. Lanczos 算法可以直接用来计算谱函数.

图8.6给出4×4团簇，动量为 $k=(\pi/2,\pi/2)$，对于几个不同的 J/t 情形计算出的 $A(k,\omega)$. (8.12)式中的 δ 函数在图中画为宽度为

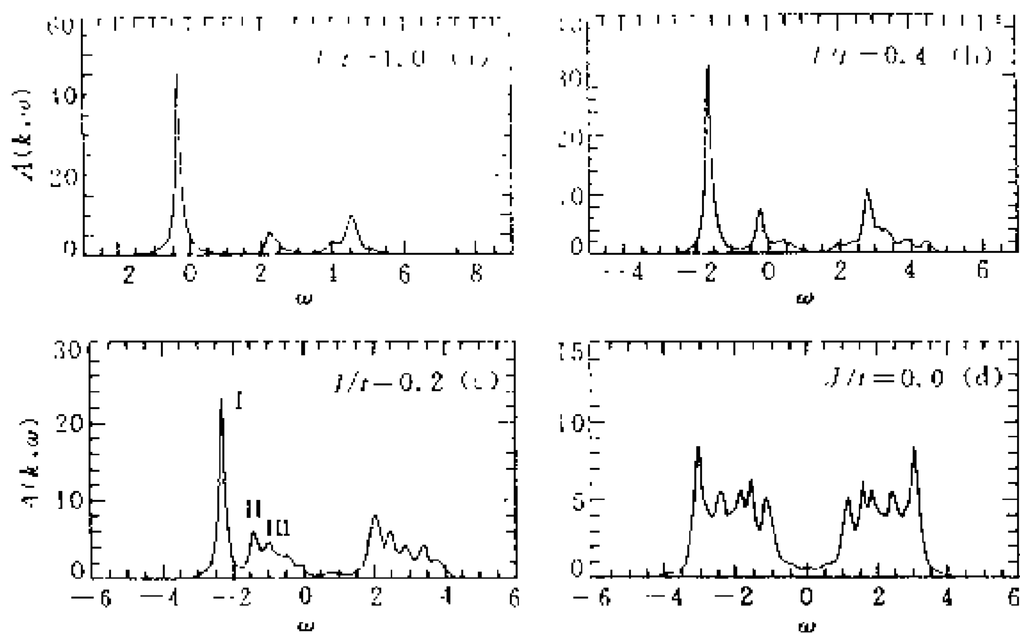


图8.6　t-J 模型单空穴谱函数，$k=(\pi/2,\pi/2)$；a,b,c,d 分别对应 $J/t=1.0, 0.4, 0.2, 0.0$[8,43]

$\Delta\epsilon=0.1t$ 的峰. 能量以未掺杂系统的基态能为参照点，即 $\omega=E_n-E_0$，从左向右增加(这是大部分有关计算的文献中取用的方式，注意，这与实验光电子谱中的标准方式不同).

在较大的耦合情形($J/t=1$)，谱函数有简单的结构，即在谱的底部(左端)有一个主峰和两个小尖峰. 研究表明当 $J/t>1$时主峰对应着该空穴几乎局域在给定位置上，有效质量较大；同时，能量稍高处的两个小尖峰，分别对应着 $l=1$和 $l=2$的串态. 最低极点的能量动量依赖表明空穴是巡游的，但是质量是大的. 很自然的想

法是把这个和“准粒子”态联系起来.这个准粒子态就是自旋激发而“着装”了的空穴.如果耦合减少至更接近现实的值,谱中底部的谱权重将减少但并不是零.相对应着,更多的谱权重在较高能量区域出现.例如 $J/t=0.2$ 情形(图8.6(c)).$A(\boldsymbol{k},\omega)$ 保持在底部(左端)有一个仍然较大的峰.但是跟着它的是第一堆谱权重,有一定的结构,接着的是一个赝隙和在较高能量处的第二堆谱权重.在这类数值研究中,已经发现,低能谱权重堆的结构比高能处的谱权重堆的结构,更少受团簇尺寸效应的影响.赝隙和第二谱权重,在团簇尺寸增加时会消失.然而最低能的准粒子峰和接着的第一堆谱权重(我们称之为“卫星峰”)保持到体极限.最后,在 $J/t=0$,在 $k=(\pi/2,\pi/2)$ 的谱变成对 $\omega=0$ 点对称,两个带被赝隙隔开.尺寸效应更严重可以理解,因为空穴波函数的尺度明显的随 J/t 减小而增加.这样图8.6(d)的结果,受尺寸效应影响较大.

在图8.6(c)中标有Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ的一些峰,对应着串态图象的基态($l=0$)及两个激发态.支持这种对应的证据是这三个峰的能量符合 $(J/t)^{2/3}$ 幂率依赖,这是串态图象所预言的.这个结果已被 Liu 等人用自洽 Born 虹霓(rainbow)近似令人满意地证实了.见图8.7[8.5].他们在4×4团簇上再现了图8.6中的结果,至少对于较小的 J/t 符合得很好(见图8.7(a),他们使用的参数为 $J/t=0.1$).在他们的近似下可以研究更大些的团簇.并考察串态中的激发谱的体极限行为.32×32团簇的结果示于图8.7(d)中,可以认为这个结果已收敛到了体极限.小团簇中串态预言的主要结构仍然保持着,即是说在谱底有大的准粒子峰(谱权重占有相当多的总谱权重),跟着的是稍高能量的卫星峰.赝隙已被“填充”,只表现为相对弱的减小(凹陷).小团簇的精确对角化及大团簇的虹霓近似的结果一致,说明这些结果确实可以描述 t-J 模型中空穴的体极限行为.即人们可以得出结论:在这个模型中有准粒子存在,它们的基态及激发态可以用串态图象很好的描述.

值得引起注意的是,晶格畸变可以对铜氧化物中的载流子物

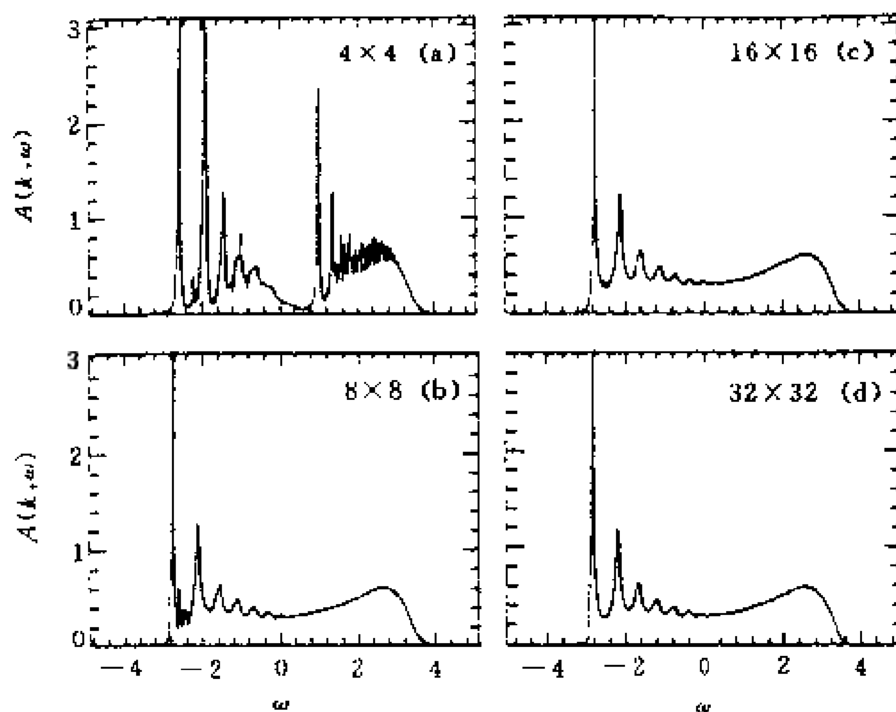


图8.7 $k=(\pi/2,\pi/2)$, $J=0.1$, $\epsilon=0.01$的$A(k,\omega)$随ω的变化

理行为有重要的影响.请参见[8.8].

一个令人感兴趣的课题是讨论$A(\boldsymbol{k},\omega)$的动量依赖.图8.8[8.43]中在几个动量下的谱函数，是$J/t=0.2$，在4×4团簇上的

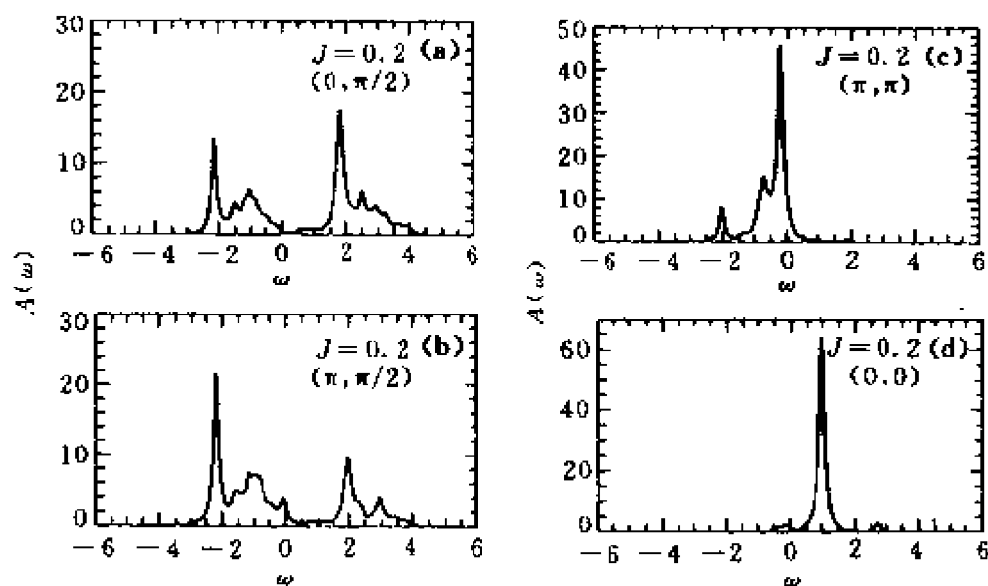


图8.8 t-J模型单空穴谱函数，$J/t=0.2$，几个不同的$\boldsymbol{k}$值

结果.只是团簇尺寸较小,不允许抽取动量空间中高分辨的结果.例如,$k=(0,\pi/2)$和$(\pi,\pi/2)$的谱形状,与$k=(\pi/2,\pi/2)$定性上相似的,$k=(\pi/2,\pi/2)$对应实际空穴基态.另外,动量$k=(0,0)$和$k=(\pi,\pi)$,有明显的定性的改变,因为大部分权重集中到了高能端(注意纵坐标的标度不同).

8.4.7 空穴间的束缚

关于两个空穴的基态能量,已经有了许多研究,用了不同尺寸的团簇,有人发现,对于正方晶格基态有属于C_{4v}点群B_{1g}不可约表示(即$d_{x^2-y^2}$)的对称性.

图8.9(a)中两个空穴的平均距离R是从研究精确的基态波函数中的空穴-空穴关联中给出的,研究了它随团簇尺寸及J的变化.至少在$J\geqslant0.5$区域上,R是小的(小于点阵常数的两倍).表明形成了束缚态.虽然在反铁磁背景中两个空穴这种束缚态尚不能

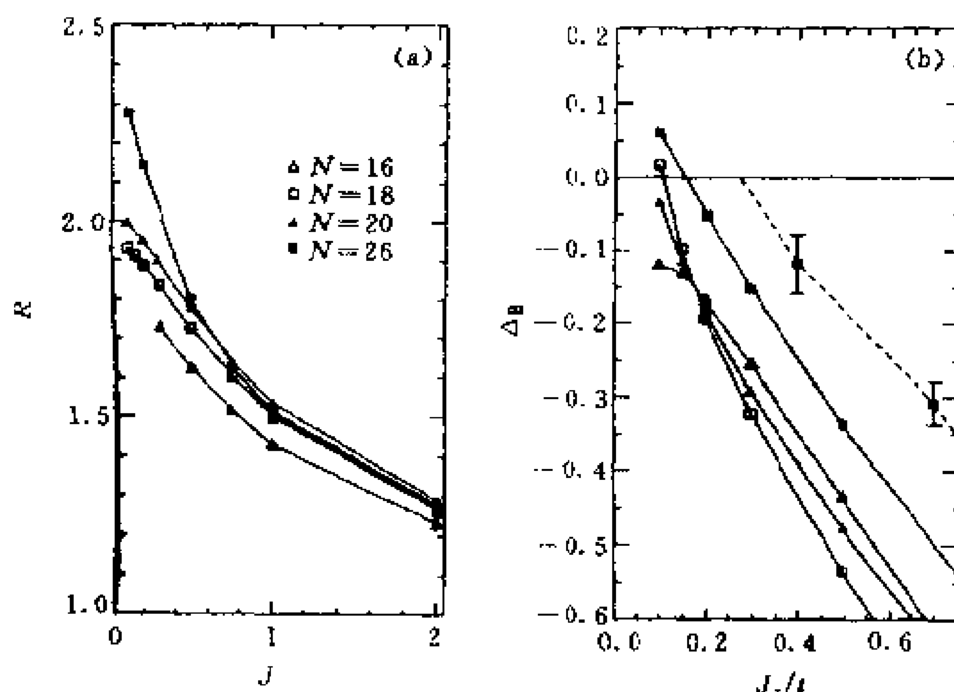


图8.9 (a)双空穴基态的空穴-空穴平均距离R随J的变化;
(b)双空穴束缚能Δ_B随J/t的变化

作为凝聚的证据,但是告诉人们"吸引相互作用"在起着作用(至少是在 t-J 模型下是这样的). 重要的是详细研究这个双空穴问题. 这里仅简述一下研究的情况.

直观上看,在反铁磁背景中放入两个附加的空穴将在 J 较大时形成束缚态. 因为每个单独的附加空穴移动一个格位将"打破"四个反铁磁链,造成超交换能量量级的能量增加. 两个附加空穴因共有错排链,"打破"的链比单独时的少(从8个减为7个),在能量上有利. 当 J 减小接近实际值时,这个吸引作用仍保持着,直到达到了一个临界值,双空穴不再束缚在一起了. 当然,将打破反铁磁链的数目的"减少"作为束缚的源,是很粗略的,并在 J 小时是不正确的. 但是目前尚没有一个更恰当更直观的图象可以取代它,在图8.9(b)中,两空穴的束缚能给出的是分别用团簇格位数 $N=16$, 18, 20,26得到的,使用的是 Lanczos 算法[8.9]. 束缚能定义为

$$\Delta_B = e_2 - 2e_1; \qquad 这里\ e_n = E_n - E_0,$$

E_n 是 t-J 模型中,在 n 个空穴子空间中的基态能;如果两个空穴由于形成束缚态而减少了能量,Δ_B 成为负的. 注意,在体极限中可以预期,如果不形成束缚态,Δ_B 是零. 因为对于两个独立的空穴有 $e_2 \approx 2e_1$,然而,在团簇有限时,它可以是正的,因为有空穴间的排斥能. 如图8.9(b)所示,预期能找到空穴束缚态的设想是正确的,Δ_B 变成为负值了. 只要 J/t 不是很小. Δ_B 从一个较小的 J/t 值开始迅速地随 J/t 增加而减小. 然而,随团簇尺寸增加的收敛性是不好的. 因为尚未逃脱开尺寸效应的影响. 另外还有,Δ_B 定义中包含的单空穴能量引入的不确定性($N=18$, 20, 26位团簇中,离散的动量组中没有与 $N=16$中对应的 $k=(\pi/2, \pi/2)$). 尽管如此,从图8.9(b)中还是能获得定性的信息. 在临界值 $(J/t)_c$ 处,即两个空穴通过形成束缚态开始减小它们的能量的 J/t 值,随团簇尺寸增加而缓慢地增加,提示我们在体极限这个 $(J/t)_c$ 应收敛到一个不为零的值,因为我们知道大的 J/t 值是必定会使空穴束缚发生的. 在图8.9(b)中还给出了格林函数蒙特卡罗计算在8×8团簇上的

结果[8,10]. 他们还使用了在较小团簇的精确解析中得到的适当变分导引的态，在这个方法的辅助下，可以在大的团簇上研究 J/t 值小到0.4时的 Δ_B. 图中的虚线就是这个结果，包括外推给出 $(J/t)_c$ 约为0.3. 与小团簇上的精确结果定性是一致的. 那么，的确非常可能存在着耦合 J/t 的临界值，J/t 超过这个值，在反铁磁背景中的两个附加空穴形成束缚态. 在临界值附近，配对态的尺寸可能是很大的，只当 J/t 较大时配对态的尺寸才是小的. 如果这些配对态在零温凝聚，大尺寸配对相似于吸引 Hubbard 模型中的 BCS 区域. 同时，小尺寸的配对行为很像是玻色凝聚.

在 t-J_z 模型中，50位团簇上的计算也给出空穴配对形式的临界耦合点存在，见图8.10[8,44]. 图8.10给出的 J_z/t 临界点为0.18，与 t-J 模型的结果定性符合，因为，当不存在自旋横向涨落时，预期有较强的配对趋向.

用 Hubbard 类型的模型分析 Δ_B 更困难些，三带模型被限制在更小的团簇上. 有人报道过存在有空穴束缚态. 单带模型，在4×4团簇上，用精确对角化和蒙特卡罗模拟，也有人给出了束缚态. 然而，给出的束缚能 Δ_B 比 t-J 模型给出的要小许多. 可能尺寸效应更严重. 研究一维 Hubbard 链的有限链也给出了负 Δ_B 的结果，大小与二维情形可比. 然而，当增加链的长度时，Δ_B 似乎在体极限收敛到零. 也有人给出相反的结论，那是在一维三

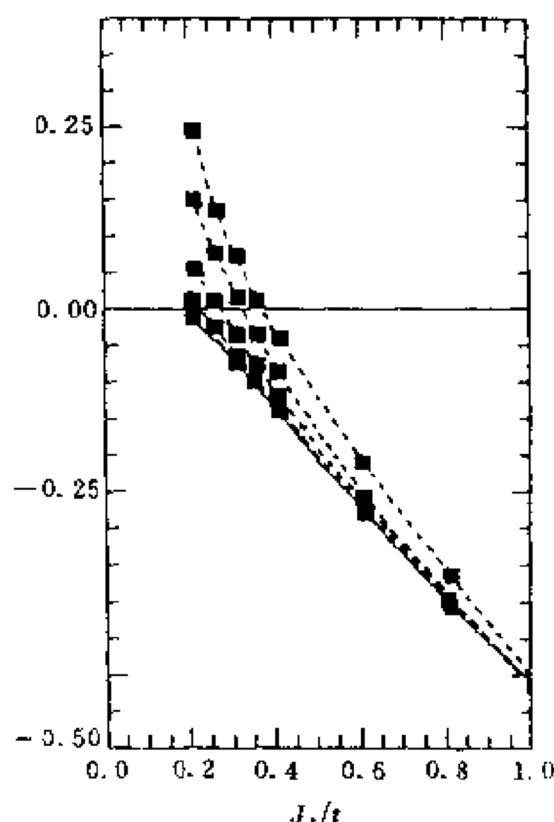


图8.10　t-J_z 模型双空穴束缚能 Δ_B 随 J_z/t 的变化

带 Hubbard 模型上给出的. 总之，为表明在二维 Hubbard 模型近半满情形中体极限有空穴束缚态，尚需做许多的工作来获得有说服力的证据. 至于模型中包含超导态问题，就需做更多的工作了.

8.4.8 关联电子模型中的准粒子

在描写高温超导体的众多模型中，最有分歧的一个问题是：在未掺杂基态中注入附加空穴，其行为很像是准粒子吗？人们能清楚地知道的是，自旋波的激发将严重的使空穴“着装”，明显地增加了它的有效质量. 但中心问题是：是否这个重整化已强到足以使波函数重正化因子 Z 在费米面上达到零值？对于这个问题，安德森认为 $Z=0$. 他将一维 Hubbard 模型中获得的结果，推广到了二维情形. 在一维情形体极限下 $Z=0$，但这是一维体系的很特殊的结果. 二维体系是否也是如此？尚不清楚.

图8.11[8.9] 示意一维反铁磁链中注入空穴(例如大 U/t Hub-

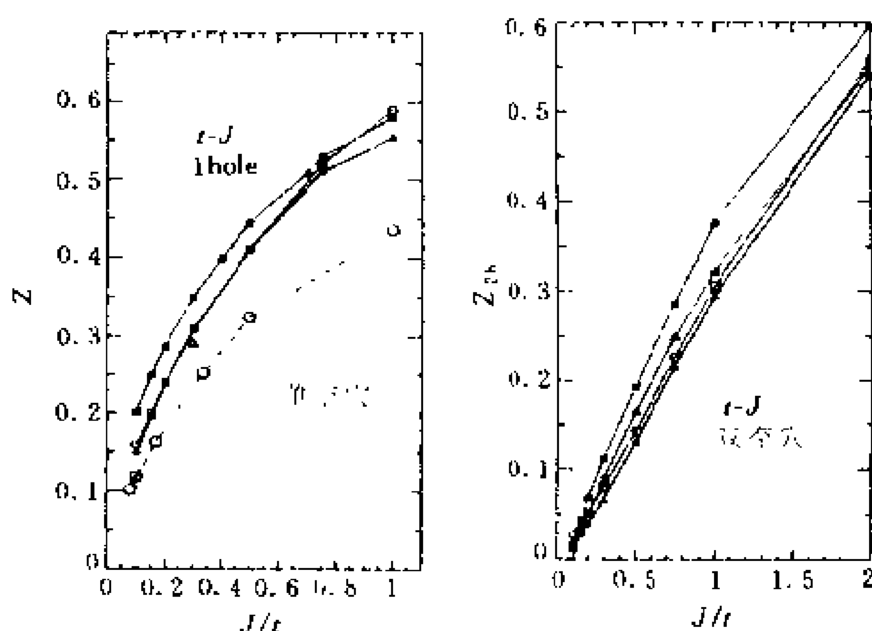


图8.11 (a) t-J 模型单空穴波函数重整化 Z 随 J/t 的变化. 实心方块、空心方块、实心三角分别对应格点数为16、18和20的结果[8.14]. 空心圆表示单带 Hubbard 模型的结果，使用 $J=4t^2/U$，$t=1$[8.16]；(b) 双空穴准粒子权重 Z_{2h} 随 J/t 的变化

bard 模型),空穴由于跳迁而传播.如图所示,“铁磁”式的链接与空穴迅速地变成“分隔开”了.相对应的电荷和自旋的速度是不同的,如果一个波包在 $t=0$时建立起来,自旋和电荷局域在同一位置上,随着时间的演进,这个波包的自旋和电荷自由度将退耦合.自然,在体极限,这个初态和基态之间的交叠是零.将这个结果推广向二维的理由,尚未建立起来.与一维中的情形完全不同.空穴传输消耗一个正比与行走路径长度的能量.应该说在二维,自旋与电荷的分离是不明显的.

其他更保守些的研究,如自旋口袋或串态概念,把空穴描述为被周围一些区域包围着,在这个区域中反铁磁有序(序参量)减小.电荷与这个“弱化”了的反铁磁背景组合在一起相干地运动,行为像是一个荷电量 $Q=e$,自旋为1/2的粒子,$Z\neq 0$.

因为不同的理论对于强关联电子系统中准粒子的特性给出不同的描写,需要数值计算来澄清一些重要问题,它们是:假如人们考虑一个大的有限的团簇 N,N 代表格位数,取为偶数.在其上有 $N-1$自旋和一个空穴,系统的基态自旋为1/2(除非在特殊情形下铁磁序有利).这个自旋1/2出现在何处?它是在空穴附近还是分布在全部点阵上?如果是在空穴附近,它对应着形成一个自旋极化子.空穴成为着装的准粒子,具有有限的权重 Z.如果自旋1/2分布在全部点阵上,这个准粒子是不稳定的,它基本上要衰变成为一个空穴子和一个自旋子.Shraiman 等人[8.11]半经典的计算结果支持二维体极限 Z 为零的假设.主要的想法是,当一个空穴注入到反铁磁背景中时,自旋背景中出现了无穷区域的$1/r$ 畸变.然而,后来由 Reiter 等人[8.12]计人量子涨落对它们重新作了分析,得到的结果是 $Z\neq 0$.相似的结论还有如 Auerbach[8.13]给出空穴是个小的极化子.用数值技术可以来处理 Z 的问题.特别是用 Lanczos 方法,给出了空穴谱函数,很适宜于这个目的.Z 可以仅用谱中最低奇点的权重表示,即

$$Z = \frac{\langle \varphi_{1h}^{gs} | \overline{C}_{p\sigma}^{\dagger} | \varphi_{0h}^{gs} \rangle}{[\langle \varphi_{0h}^{gs} | \overline{C}_{p\sigma} \overline{C}_{p\sigma}^{\dagger} | \varphi_{0h}^{gs} \rangle]^{1/2}}, \tag{8.13}$$

$|\varphi_{nh}^{gs}\rangle$是 n 个空穴子空间中的基态,其余的符号前面已有定义.经过重整化可以给出$0 \leqslant Z \leqslant 1$.图8.11(a)是 t-J 模型给出的在二维团簇16,18,20,26格位上的结果[8.14].Z 的行为告诉我们,准粒子权重对全部考查的 J/t 值,保持着不为零.当然,尚需在更大的团簇上来确认.t-J 模型上用 Born 近似研究这个问题,也给出 $Z \neq 0$ 的结论[8.15].相似的问题也在单带 Hubbard 模型上处理了,但结果更不清晰[8.16].图8.11(a)给出了有代表性的结果(虚线),他们用了不同的 Z 定义,还有人用双空穴谱来获取信息[8.9],见图8.11(b).在 t-J 模型上,在很宽的 J/t 的参数区域中,单空穴是不稳定的,趋向于配对,即准粒子是空穴对,它们荷电量 $Q=2e$,总自旋是零(如果是单重态配对).对的内部量子数与对称性 $d_{x^2-y^2}$相联系.当然,仍有不少问题,除了证实束缚态(配对态)伴随着准粒子图象需作更多工作外,这个图象也可能是错误的,如果附加更多的空穴.体系是否形成多体凝聚?换句话说,相分离及超导凝聚的形式等等,都不能用独立的空穴对图象反映出来.然而,这个图象是否可对应 T_c 以上正常态中的预配对问题,却是个值得深入研究的问题.

8.4.9 大小费米面问题

当空穴掺入量非常小时,长程反铁磁序仍占优势.计算出的准粒子色散 $E(\boldsymbol{k})$,在 $\boldsymbol{k}=(\pm\pi/2,\pm\pi/2)$处有极小.随着这种小的掺杂浓度的增加,在这个点附近的 $\boldsymbol{k}$ 态成为空穴填充的,即空穴包,又称小费米面.另一方面,当掺杂浓度高到破坏了长程反铁磁序,$E(\boldsymbol{k})$中的极小点出现在$(\pm\pi,\pm\pi)$处,这意味着空穴填充是从 BZ 的角上开始,被空穴占据的 $\boldsymbol{k}$ 态数比附加空穴自身增加得更快.得到了所谓的大费米面.大费米面封闭的体积对应着传导电子的总

数，符合 Luttinger 定理. 从小费米面到大费米面的过渡细节及机制尚不清楚. 影子费米面的存在与否及其在 Luttinger 定理中的加权求和也是目前令人感兴趣的问题.

8.5 几个高温超导机制模型

8.5.1 关于 BCS 理论的质疑

我们将铜氧化物超导电性的理论放在最后介绍是因为 BCS 理论面临的挑战来自两个方面. 一方面来自超导态的反常，另一方面来自正常态的反常. 在前面各章中，对这些反常作了较为详细的介绍. 虽然，高温超导铜氧化物发现以来，BCS 理论的典型特征：电子配对肯定是不需要被抛弃的. 但是导致凝聚的电子间相互作用是什么？一直尚未有一致的认识. 唯一取得一致的是：仅用单纯的电子-声子相互作用是无法说明 T_c 高达100 K 甚至更高的超导电性的. 当然还有许多属性是明显的偏离常规 BCS 超导行为的，诸如 d 波对称性、预配对后凝聚等等. 另一方面作为 BCS 理论基础的是金属中电子的凝聚理论——费米液体理论. 高温超导正常态偏离费米液体理论. 它涉及到超导配对前的电子态的特性问题. 十多年来已有众多的理论，其出发点就是从正常态中的新类型元激发开始，同时其超导凝聚也包含着全新的特征. 显然我们无法平等的去对待它们，只能选择一些作介绍，其中可能包含着(可能有许多)曾经"喧嚣"一时，但最终会被证明是错误的理论. 在第七章中介绍超导态反常时，主要是沿着尽量保留 BCS 框架的线索展开的. 在本章中将介绍的是相对于 BCS 理论是全新的，至少也是有重大修正的那些理论模型.

8.5.2 极化子-双极化子模型

这并不是一个最流行的模型，但是首先介绍它，是因为它是 BCS 理论的自然的延伸. BCS 理论是一个集体协同的理论：每一

个配对的存在有助于其他配对的形成，配对的出现与超导电性出现在同一瞬间. 这个情形是由于配对在实空间中有很强的交叠(即所谓的相干叠加). 然而，如果我们有一种超导体，在其中配对束缚能足够大，使得配对态的尺寸比起配对之间的距离还要小，BCS假设的那种交叠将无法实现. 对 CuO_2平面使用 Hubbard 模型，并用相干长度 ξ_{ab}衡量配对尺寸，似乎可以说铜氧化物相图中的欠掺杂区应该是接近这个极限情形的. 在这种配对弱交叠的极限情形中，配对不再是协同的，因而每一个配对有它自己的束缚能. 这个图象实际上更接近早期库珀的计算[8,18]，他在 BCS 理论之前指出，面对着单个配对的出现，费米海是不稳定的，配对束缚能约为 $\hbar\omega_c e^{-2/NV}$. 其指数因子中的2是重要的 $\hbar\omega_c$ 表示费米能级宽度，在这范围内有吸引作用存在.

在弱耦合超导体中，虽然不管吸引多么的弱，都可以有配对的可能，但是实际上在 T_c 以上它们被热解离，可以完全忽略它们. 然而，当耦合常数 NV 加大，配对态的尺寸变得较小，我们可以设想在 T_c 之上可以发现独立的配对. 对于极端强的耦合，我们应预期可以在较高温度发现小尺寸的配对. 超导电性可以作为一个分开来(与配对分开来)的现象，在更低的温度出现. 例如，这些配对经历 Bose 凝聚，像 ^{4}He 中在 λ 点的超流转变那样，进入一个共同的动量态. 因为交叠较小，进入这种状态的束缚能(凝聚温度)比配对温度低. 应该指出艾里舍贝格框架下的强耦合理论并未包含这种情形. 按通常的理解，上述情况实际上不能观测到，因为还有 Migdal 不稳定性. Migdal 预言[8,9]，在电子声子相互作用提供吸引力的情况下，当耦合增强到 $NV\approx0.5$时，晶格出现不稳定性. 它是指明电声作用不能导致较高转变温度的限制条件之一. 然而，最近研究指出这个限制的结论可能是不正确的. 从60年代发展起来的运动的极化子理论出发，任何电子总会引起周围的晶格极化，这是典型的一种多体效应，使电子有效质量增加. 这个效应可以用相当简单的方式模拟，如引入如下的紧束缚形式的哈密顿量

$$\hat{H} = -t\sum C_i^{\dagger}C_j + \hbar\omega\sum d_i^{\dagger}d_i + g\hbar\omega\sum C_i^{\dagger}C_i(d_i + d_i^{\dagger}), \tag{8.14}$$

式中$C_i^{\dagger}$在i位产生电子，t是对应于紧束缚能带带宽的跳迁能。右边第二项表示一组局域在同一位置，频率为ω的声子的能量，$d_i^{\dagger}$表示它的玻色子产生算符，第三项表示电子-声子耦合. BCS耦合参数在这里是$g^2\hbar\omega/Zt$，Z是一个与维度有关的数. 用这个模型，可以发现当电子-声子耦合增加时，导带带宽有明显的"塌缩".见图8.12(a)，对应着电子有效质量明显的增大. 这个被屏蔽的"主体"尺寸大大减小，这个塌缩了的被屏蔽的主体被称为小

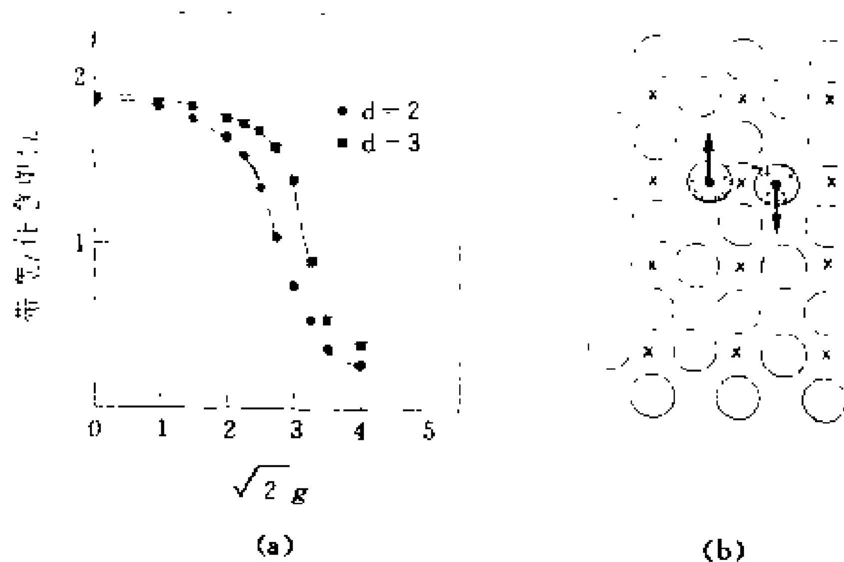


图8.12 极化子-双极化子模型的特性. (a) 对应小极化子形成的带宽的塌缩，当相互作用常数g增加时，二维及三维的蒙特卡罗计算结果；(b) CuO_2平面单重态的格位间自旋双极化子图象. 圆圈表示氧位，×表示铜位[8.21]

极化子. 人们关注这个塌缩是因为，在(至少在)绝热声子近似下，它的出现对应的耦合强度与Migdal预言晶格不稳定出现的耦合强度是相同的. 粗略地说，可能确实有如Migdal预言的晶格不稳定性，但是它没有导致出现新的晶格结构，而是形成了小极化子.

如果极化子自身也可以形成配对及超导凝聚，如上的“不稳定性”的论证并不排除在更大 NV 时出现超导电性. 1981年 Alexandrov-Ranninger[8.27]指出上述模型也可以出现双极化子，当耦合强度增加时，两个电子在荷正电的畸变的晶格两侧束缚在一起，这些双极子是荷电$2e$ 的双极化子，可以被想象为是塌缩了的库珀对. 在这个模型中，超导临界温度作为耦合强度的函数，与强耦合 BCS 理论预言的是十分不同的，见图8.13(a)[8.45]. 仅当耦合较弱

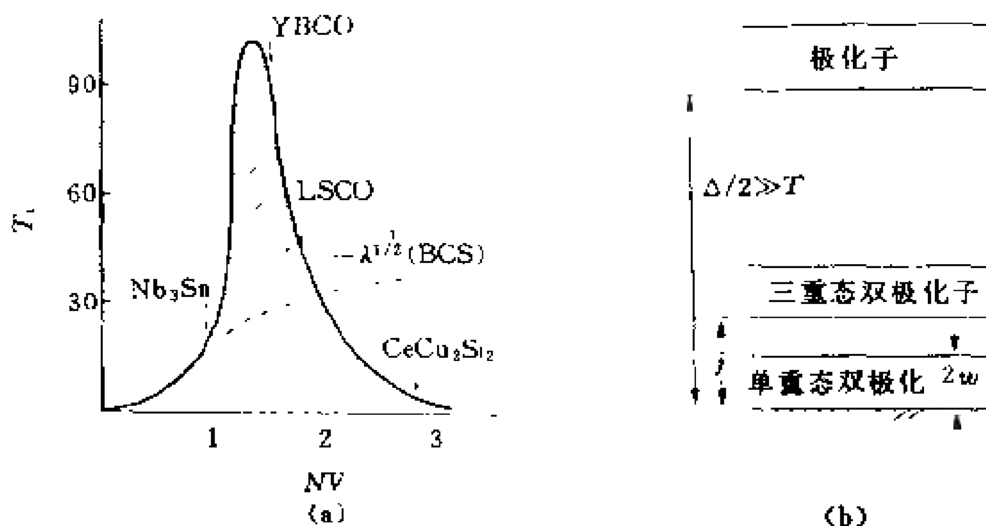


图8.13 极化子-双极化子模型的特性. (a) T_c 随耦合参数 $N(0)V$ 的变化，并与 BCS 强耦合比较[8.45]；(b) 双极子化的能级[8.46]

时，它与 BCS 一致. 但是随耦合 V 的增加，T_c 增加更快，因为塌缩极化子能带窄化，态密度 $N(0)$迅速增加，大大增加了有效的 $N(0)V$ 值. 然而，虽然分立的双极化子形成了，由于双极化子之间相对来说相互作用较弱，BCS 图象不再适用，需寻找其他的理论，比如采用双极化子气体中 Bose 凝聚的图象来处理超导电性. 因为玻色-爱因斯坦凝聚的温度反比于有效质量，T_c 将随耦合增强及质量的增加而下落. 这个理论模型与 BCS 相比，有两个明显的特点：T_c 作为耦合的函数它给出的极大峰值，可以高达100 K，远大于在相同耦合下 BCS 预言的值. 它可以和铜氧化物相图中的最佳掺杂对应起来. 只不过需注意，过掺杂端对应着弱耦合区，是近 BCS 极

限的；欠掺杂区对应着强耦合的双极化子极限，即正常载流子是未凝聚的双极化子，而不是电子！另一条十分不同的思路是 Mott 等人提出的，涉及到的是所谓的自旋极化子和自旋双极化子. 他们给出的图象是：巡游空穴主要位于氧2p 轨道上，通过交换相互作用与近邻铜位的3d 轨道上的自旋呈反平行排列. 这将“冲淡”Cu 格点上的反铁磁序，并随掺杂增加反铁磁有序度继续下降，像在前面介绍的晶格双极子形成那样. 如果自旋极化子之间的（吸引）相互作用足够强，形成自旋双极化子，将进一步的降低能量. 这个自旋极化子的配对，是在氧位上的两个极化子间的配对，在它们之间的 Cu 位也被极化了. 上述两种极化子可以结合起来，并且可以有包含晶格极化及自旋极化的小的巡游双极化子，其三重态能量比单重重态能量高许多. 参见图8.13(b)这个模型给出了一些预言，可以与实验作比较，由于这个模型是较粗糙的，要求它的预言与实验的比较，达到定量的符合，是不实际的. 更有用的是把它与其他模型作比较，看看一些主要特征. 上述模型的一个重要特征是双极化的单重态与三重态之间有一个能隙. 在核自旋弛豫率中应包含这个能量. 作为对这个理论的支持，是取这个单重态—三重态的分裂值为15 meV 的两带模型，并使用 Bose 统计，给出了与实验的 $T_1(T)$数据有很好的拟合. 这个分裂值似乎也给出 Rossat-Mignod 中子散射实验中自旋隙的一个定性的说明. 对于中红外吸收峰也能给出很好的说明.

已有人论证，对应于这个模型，正常流的荷电玻色双极化子激发，应该具有博戈留波夫(Bogoliubov)激发谱形式的谱函数

$$\varepsilon_k = \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left(\Delta_k + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)}. \tag{8.15}$$

Δ_k 有一定的结构（且有零隙点）. 这个量是一个很接近 BCS 能隙的角色的量，其随温度的变化是相似的，在 T_c 处为零，它控制着伦敦参数 $\Lambda(T)=m_*/n_s e^2$的大小. 以它为基础的一个相当完善的超导

态热导理论给出了与热导数据拟合的很好的结果. 并在一定的假设下对正常态输运性质和热容也给出一个合理的说明，即给出了一个随温度线性变化的自由载流子密度和热容，从而对霍耳系数随温度上升即费米子样的热容给出了一个合理的说明. 对于临界场 H_{c2}低温反常上扬也给出了解释. 但是在电阻率和霍耳角的解释中仍存在问题. 并且很难与角分辨光电电子谱给出的费米面(大费米面)协调起来. 同时，$d_{x^2-y^2}$对称性对这个模型也是严重的挑战.

综上所述，极化子和双极化子模型有内在的自然逻辑基础，和给出许多另人鼓舞的特性，但是仍需要进一步发展和完善它. 有人认为有可能通过它将 MFL(见后面)的半经验理论与 t-J 模型连接起来.

8.5.3 以费米液体理论为基础的超导机制

已有许多理论试图在费米液体理论的基础上来理解高温超导铜氧化物中的正常态性质，并进而建立一个 BCS 类型的理论：用弱相互作用的 Landau 准粒子的配对凝聚来考察超导电性. 这种思想的确包含在原始的 BCS 理论中，库仑相互作用及电子-声子相互作用都是屏蔽了的，它们作用于准粒子上而不是作用于裸电子上[8.22, 8.50~8.52]. 例如，有许多理论考察自旋涨落的重整化效应. 实验已指明自旋涨落在超导态中仍是存在着的. 它们是以局域的反铁磁有序的形式存在的，它们随着时间扩散、衰变，而不是以相干的自旋密度波的形式传播. 它们的性质可以用 Hubbard 模型或 t-J 模型进行研究，这些计算研究给出一些符合实验的结果，如在低掺杂区，自旋涨落集中在确定的频率附近，并有赝隙，对于给定的频率，其 $\boldsymbol{q}$ 矢量也是很确定的，集中在反铁磁波矢 $\boldsymbol{q}=(\pi/a,\pi/a)$附近. 在稍高掺杂区，它们对应着更短程的涨落，变得不很集中. 可以用空穴格林函数来模拟对应着的磁化率并考察它的影响.

图8.14[8-22]给出了空穴谱函数的一个代表性的结果，比较两种情形可以看到谱权重的转移.图(a)为高掺杂，谱由两部分组成，

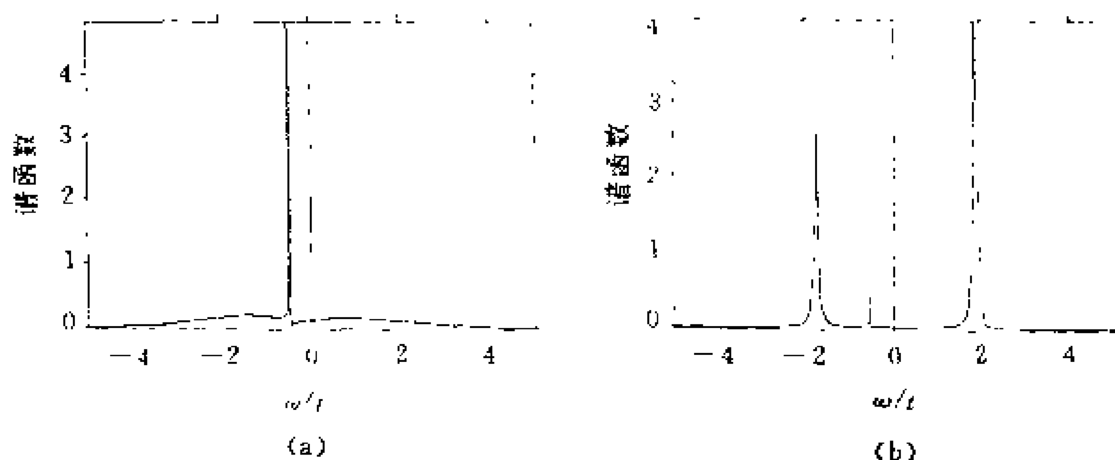


图8.14 空穴谱函数 $A(k,\omega)$、自旋涨落模型的结果.(a) 高掺杂浓度;(b) 低掺杂浓度

一部分是一个尖峰，对应着朗道准粒子，第二部分是非相干的翼片形状，对应着短程自旋屏蔽.图(b)为低掺杂情形，朗道准粒子峰几乎消失，非相干翼片部分权重增加，且锐化.这个图象很好地描述了实验光电子谱的结果.我们也可以从反铁磁态出发来研究自旋涨落，考虑在下 Hubbard 带中加入一个空穴时会发生怎样的情况.空穴的掺入，弱化了反铁磁有序度.可以假设，这个弱化，在附加空穴附近特别地强.这种磁有序的变化被称为自旋口袋，空穴负载着这个自旋口袋.可以用微扰论进行计算.这个模型在欠掺杂区给出了较好的结果.但在近最佳掺杂区仍然需要作更多的工作.也有人认为铜氧化物可以和重费米子超导体相似，有质量的大的重整化.起因于 s-d-f 电子间的相互作用，还有同一能带中相伴随着的磁涨落衰减.在这两类材料中，都表明是非 s 波超导电性.但目前仍不能得出结论，铜氧化物与重费米子体系间有很相似的机制.

8.5.4 边缘费米液体模型(MFL)

有一些理论考虑当相互作用强到足以迫使费米液体理论中的

激发权重函数 Z_k 下降到零，将会发生什么情况？在这个情况下，形式上费米液体理论已经不适用，但是某些情形下，费米液体的某些性质还保留着. 这就是著名的边缘费米液体理论. 这个理论的一种形式是 Varma 提出的[8.23]. 作为经验的假设，他假设系统有确定的元激发，它对电子的和磁的极化率的贡献有相同的形式. 其虚部

$$\begin{aligned}
\mathrm{Im}\,\tilde{\chi}(\boldsymbol{q},\omega) &\propto N_{\mathrm{F}}(\hbar\omega/kT), & &\text{当 } |\hbar\omega|<kT, \\
\mathrm{Im}\,\tilde{\chi}(\boldsymbol{q},\omega) &\propto N_{\mathrm{F}}\,\mathrm{sgn}(\omega), & &\text{当 } kT<|\hbar\omega|<\hbar\omega_{\mathrm{c}}, \\
&\text{截断}, & &\text{当 } |\hbar\omega|>\omega_{\mathrm{c}}.
\end{aligned} \tag{8.16}$$

上式在 $\boldsymbol{q}$ 的很宽的区域上成立，相应的实部 $\mathrm{Re}\,\tilde{\chi}(\boldsymbol{q},\omega)$：

$$\mathrm{Re}\,\tilde{\chi}(\boldsymbol{q},\omega) \propto N_{\mathrm{F}}\ln(\hbar\omega/kT). \tag{8.17}$$

这个假设，最初完全是经验的. 虽然，接下来已有人导出这个结果，例如，用 Hubbard 哈密顿量[8.74]，这个形式的电子极化率对应着光电导率 $\sigma(\omega)$，在低频段变化如 ω^2，在近截断处有锐的峰. 通过拟合实验，调节 ω_{c} 可以使得这个电导率与中红外吸收峰拟合得很好. 下一个问题是考虑这种极化率对费米液体中的电子和空穴激发产生怎样的影响. 相应的自能修正 Σ 可以得出：谱权重 Z_k 的响应值形如 $\frac{1}{\ln|\omega_{\mathrm{c}}/E_k|}$，当趋近费米面时，它缓慢的趋于零. 这样，这个理论提出的极化率，提供出一个足够大的电子-电子相互作用，使得费米液体理论失效，虽然是弱度的失效. 这个关于极化率形式的经验假设，已被证明是一个有效的理论概念，因为如此简单的假设可以给出如此多不同实验物性的定量的符合. 例如，自能修正 Σ 给出正比于$1/T$ 的寿命，它与低能电阻率的温度线性行为吻合，这是最佳掺杂铜氧化物的典型特征. 在光频部分，它给出了一个似乎正确的德鲁得部分（注意，前面已对中红外吸收给予了说明）. 此外还给出了反常的核自旋弛豫、喇曼散射中的反常的宽背景、隧道及光电子谱、热容及高的 T_{c} 值等等的定性解释.

这个理论如何更完全的定量吻合实验，尚需进一步工作. 但是，值得提出的是，这个理论正确的给出了直流电阻率的数量级及

中红外吸收峰的高度.如果这个理论是正确的话,重要的问题是要找出是什么元激发产生了这种假设的极化率.因为,主导电子散射及超导凝聚的是同一原因.似乎,凡是能成功地预言中红外吸收的任何理论,都可以和边缘费米液体理论结合起来.

特别应该指出,如果边缘费米液体理论中提出的电的极化率及磁的极化率的相似性被证实,那么似乎这个未知的元激发的自旋自由度和电荷自由度是耦合在一起的,而不是分离的,如同 RVB 中要求的那样.

8.5.5 吸引 Hubbard 模型

在前面已多次遇到了单带 Hubbard 模型,哈密顿量为

$$H = -t\sum_{i,j,\sigma} C_{i\sigma}^{+} C_{j\sigma} + U\sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \qquad (8.18)$$

其中 U 是正的表示排斥作用,它虽然不是铜氧化物的令人满意的描述,但是用它可以揭示某些更一般的原则,展示存在的问题,为发展更逼真的理论提供有意义的启示.有人探查了当 U 变成为负的时候,会出现什么情况,即当在同一格位上有利于电子配对时应有什么情况发生?最令人感兴趣的是,这模型显示出有超导电性,只要 U 是负的,即使 U 很小,也会出现超导电性,并且当 U 是负的且绝对值是小的时候,可以发现费米液体及 BCS 理论形式,有 $\Delta \approx e^{-1/2N_F|U|}$.在这个极限下,$T_c$ 随 $|U|$ 而上升.在另一个极限下,即当 $|U|$ 很大时,电子紧束缚成在位的单重态配对.这些单重态间交叠很小,使得它们是有巡游性的,有效交叠积分为 $-t^2/|U|$,它们的行为像是荷电玻色子.当达到所谓的玻色凝聚温度 $T_c = 8\pi n_p t^2/|U|k$ 时,有一部分进入零动量态,它们变成为超导的,这里 n_p 是每格位的配对数.在这个极限情形,T_c 与 $|U|$ 成反比.从两个极限情形,推论在某一适中耦合($|U|$ 值)处,T_c 达到高峰.这种负 U 模型虽然回避了配对吸引的机制问题,但是形式上的一些结果还是有启示的.例如它清晰地表明,给出的一般特征与8.5.2节中

极化子-双极化子具有的一般特征十分相似.

进一步发展这个模型,有人在哈密顿量中加入了最近邻推斥项. 在 BCS 极限下,有效的电子-电子矩阵元 $V_{kk'}$,将有如下形式:

$$V_{kk'} = V_0(\cos q_x a + \cos q_y a), \tag{8.19}$$

a 是晶格常数. $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$. BCS 自洽方程为

$$\Delta_k = -\sum_{k'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} V_{kk'}. \tag{8.20}$$

关于 Δ_k 的解,没有与 k 无关的(s 波)解,容易看到,有 d 波对称性的解,即

$$\Delta_k = -\Delta_d(\cos k_x a - \cos k_y a). \tag{8.21}$$

这个解在与轴呈45°的方向上有节点.

8.5.6 三带模型及 t-J 模型中的长程关联

研究强相互作用模型中超导的长程关联,已经付出了巨大的努力,仍未肯定的发现,在接近实际的参数区中,有它们存在的清晰标志. 这些参数包括库仑排斥 U,跳迁积分 t 及交换关联 J 等.

人们已经认识到,在 Hubbard 模型上或 t-J 模型中包容超导电性的问题是个很精致复杂的问题,远远超出原始的想象.

图8.15给出的是三带模型的结果[8.25],给出了几个通道的等时配对关联函数. 这个量在体极限下,不收敛到零,作为存在超导电性的信号. 遗憾的是,当 N 增大时,至少在所用的参数下似乎是收敛到零. 未给出 s 波超导电性存在的指示. t-J 模型中相分离的存在,附加电荷有聚集的趋势,更使超导配对的研究复杂化. 为计入长程库仑作用,引入最近邻库仑排斥项 V. 在一定的参数区($t\sim 0$, $J\sim V$),有人报导了[8.26]自旋二聚物液体及超导电性的可能性. 在 t-U 模型中加入最近邻吸引项 $V(<0)$ 也有人报道了可能存在超导电性[8.27]. 最主要的进展,是在 d 波对称性下的考察,证实在强关联模型中 $d_{x^2-y^2}$ 通道,有利于超导电性存在. 并系统地给出了从莫特绝缘体向超导体的转变[8.28]. 但是要达到超导关联强到

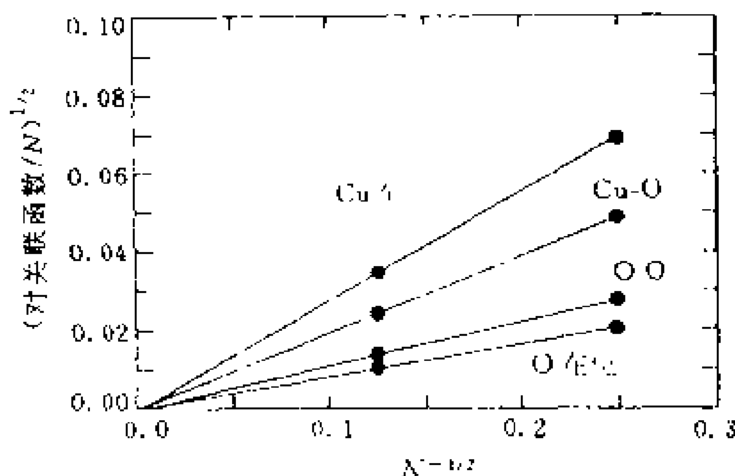


图8.15　三带 Hubbard 模型 s 波配对关联函数，N 为格位数

足以导致高转变温度，仍要作许多努力. 有人指出在关联函数中应引入高能的贡献[8.29].

除了配对关联函数，还有人考察了迈斯纳效应及超流密度. 严格的解析考察非对角长程序，也有了一些进展，如 η 配对[8.30]、超固体[8.31]等，尚需要作更多的工作. 强关联效应不容易估算，表明了希望在近期出现定量的微观 T_c 理论是不现实的. 关于高温超导材料理论研究的终极目标之一是说明它们的超导转变温度为什么这样高?两个热点问题是：什么相互作用导致超导态的形成和这个超导态的形式是怎样的?由于高温超导材料的复杂性，这两个问题的研究进展不大. 然而，有毫不含糊的证据指明超导态是配对态，即在这个态中电子是配对的. 而且，实验清楚地显示在超导态中 CuO_2平面间有弱的约瑟夫森类型的耦合. 虽然大部分理论研究聚焦于二维 CuO_2的性质的研究，CuO_2 平面间的耦合应是极重要的. 考虑到相干长度 ξ 很短，CuO_2平面内 $\xi_{ab}\approx 2$ nm，垂直平面方向 $\xi_c\approx 0.5$ nm. ξ_{ab}与掺入附加空穴的平均距离是同数量级的，与常规超导体中有明显的不同. 在常规超导体中相干长度比荷电载流子间的距离大2～4个数量级，在这个情况下，配对交叠是很大的，满足 BCS 理论配对协同的条件. 在那里，不能使用单配对的说法. 在

高温超导体中配对态之间的交叠很小.最新的实验如正常能隙[8.32]、喇曼散射[8.33]似乎支持单个分隔着的配对先于凝聚而形成的观点.这种先配对后相干凝聚的图象,与玻色凝聚也不同.人们期待着新的更完善理论的诞生.

8.5.7 RVB 模型,自旋电荷分离及 Luttinger 液体理论

从自旋电荷分离的两类元激发的观点来研究超导电性的,是从安德森开始的.早在1987年初[8.34],安德森就提出以共振价健理论 RVB 取代传统的费米液体理论,解释刚刚发现不久的高温超导铜氧化物.虽然现在 RVB 理论已经发展成为了 Luttinger 液体理论和规范场理论(详见下节),但是它本身也包含了许多重要的新概念.RVB 理论考虑到了高温铜氧化物的几个重要特征:低载流子浓度、强交换相互作用、二维性质以及半满情形的莫特绝缘体行为.由于电子间的强库仑作用,系统不存在低能量的电荷密度涨落,但允许有自旋密度涨落.安德森认为:量子自旋涨落会导致一个新颖的量子自旋液体基态——RVB 态,对于低载流子浓度,它比反铁磁奈耳态更稳定,而且假定对于超导体相应的整个载流子浓度区域,RVB 态都成立.这个理论认为,电子的强关联导致系统电荷和自旋自由度的分离,从而有两种元激发,一种是带电荷而无自旋的玻色子称为空穴子(holon),另一种是充满赝费米海的中性费米子,叫做自旋子(spinon).借助这两种元激发以及它们的相互作用,可以解释高温超导铜氧化物正常态的许多反常性质.RVB 理论的提出,大大推动了强关联理论研究,提出了许多新的自旋液体态,如螺旋自旋液体和通量相(Flux phase)(或称磁通相),通量相是一种非均匀的 RVB 态.安德森假定在金属态的高 T_c 超导体中,由于掺杂或计入次近邻相互作用等物理因素的影响,RVB 态比奈耳态能量更低.空穴掺杂相当于在 RVB 态的背景上产生一些空穴子.见图8.16(c).

RVB 态的背景可用自旋子构成的赝费米液体描述.安德森认

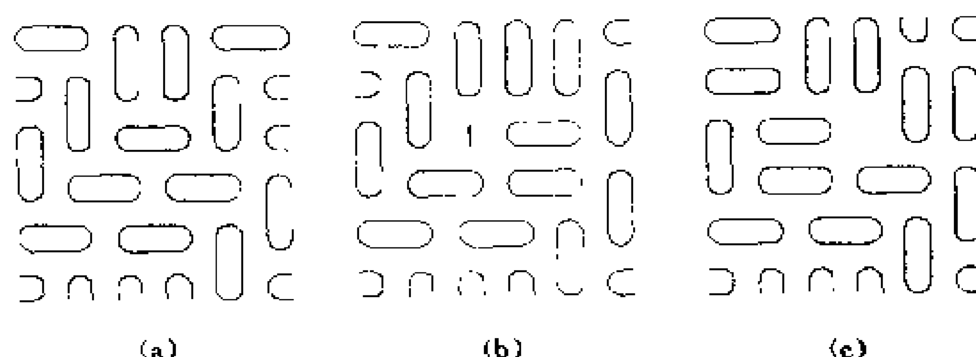


图8.16 RVB模型仅仅最近邻配对的典型组态.(a)未掺杂母化合物,每格位上一个电子;(b)自旋子激发;(c)空穴子激发

为,对于一定的掺杂浓度 x,相应的空穴子浓度也是 x.在足够低的温度下,空穴子的玻色凝聚产生高温超导电性.由于限于讨论二维 CuO_2 平面,在二维玻色子系统中,在有限温度下不会发生玻色凝聚.为了克服这个矛盾,安德森在模型哈密顿量中引入 CuO_2 平面之间空穴子的跳迁项,从而将一个二维的玻色子系统变成了三维系统.同时,自旋子构成的中性赝费米子液体,在有限温度下,仍存在费米面.无论处在正常态还是超导态,这种费米子型的元激发都是存在的.

分别对自旋子和空穴子采用一些近似方法.如无规相位近似(RPA)和近似二次量子方法,可以仔细讨论自旋子的元激发谱和得出超导转变温度 T_c 等的具体关系式.因篇幅所限,在这里不再仔细介绍.以上简单介绍了 RVB 态超导理论的基本思想.目前该理论尚未得到实验的证实.甚至于安德森本人也放弃了它,进一步发展了 Luttinger 液体理论.

前面已提到,自从发现高温超导体,安德森就注意到二维铜氧面是引起高超导转变温度的主要原因.他提出高温超导的基本性质被包含在二维强关联电子液体的物理中.问题的实质是这个二维量子液体还能否用朗道费米液体理论描述?是否需要发展一个相似于具有短程相互作用的一维系统的物理理论?有人用微扰理

论研究指出，虽然有些反常属性，但是二维弱耦合电子液体的基本物理仍可用费米液体准粒子来描述[8,5]，然而，大家知道，在一维中也曾用过微扰论，得出了与严格精确结果不同的结论. 因此，在二维中，微扰方法也可能导向错误的行为.

具有短程相互作用的一维金属已知可用 Haldane 的 Luttinger 液体理论描述[8,35]. 在一维强关联系统中，精确的可解 Hubbard 模型抓住了物理本质. 这些一维系统的性质，在理解有机-无机准一维金属时是很重要的. 但是，一维的相互作用费米子体系，由于其费米面的不连续性，即费米面仅由 $\pm k_F$ 两点组成，导致费米液体理论描述的失效. 其低频元激发行为应与高维空间中费米子系统有本质差别. 按照 Haldane 的系统研究，将玻色化技术用于一系列的一维相互作用量子体系，发现它们的低频元激发行为与 Luttinger 早先研究过的一个一维精确可解玻色子系统非常相似，这一类体系遂被广泛地称为 Luttinger 液体. 其低能的激发不是自旋1/2，电荷为 $-e$ 的单粒子的激发，而是自旋为1/2的电中性自旋子和无自旋荷电($\pm e$)的玻色子的激发. 二种元激发均服从费米统计. Lieb 和 Wu 等人[8,37]研究发现，在强的库仑排斥(但有限)的条件下，精确解可以用自旋和电荷分离形式的波函数描写，元激发谱也分成两支，分别对应空穴子及自旋子激发.

安德森详细分析了二维强关联的单带 Hubbard 体系，认为由于库仑排斥项 U 的存在，能带分裂成上、下 Hubbard 带. 在空穴掺杂的情形，上 Hubbard 的存在对下 Hubbard 带费米面附近电子结构的影响导致费米面重整化因子 $Z=0$，表明费米液体理论失效. 在二维 Hubbard 体系中，有关费米液体理论失效的论证不是严格的，也不是显而易见的. 安德森只是借用相移分析等辅助手段，对二维 Hubbard 模型的 Luttinger 液体行为及费米液体理论的失效进行了定性分析，大胆地认为铜氧化物超导体中电子体系的行为应当由一个自旋子和空穴子的 Luttinger 液体理论来描述. 并建立了安德森 Luttinger 液体的超导微观模型. 对铜氧化物超导体

的正常态及超导态的各种反常特性进行了定性的讨论，预言了一些与实验吻合的结果. 比如 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$体系中霍耳角与温度的线性关系[8.38]. 他曾概括地说明[8.39]，他的理论可以解释十个重要的实验结果，并宣称他的 Luttinger 液体理论就是高温超导电性的完备的微观理论. 同时他也宣称，他的理论有待实验技术分辨本领改进后的进一步证实. 特别是自旋电荷分离是否存在，实验上检验是至关重要的. 最近有人认真的讨论了这个问题[8.40].

8.5.8 $U(1)$及$SU(2)$理论

沿着 RVB 理论思路发展出来的另一支理论是规范场理论。

二维单带 Hubbard 模型和 t-J 模型由于没有严格精确解，各种近似方法相继出现，最典型的是平均场理论. 安德森指出[8.53]规范变换对称性的研究有助于人们分析各种不同的平均场理论及它们之间的关系. Affleck 等人证明了大 U Hubbard 模型中存在整体和局域的 $SU(2)$规范对称性，给出了在半满情况下 d 波配对超导态与磁通相这两个平均场解的等价性[8.54]. 在偏离半满的情况下，这种规范对称性就被破坏，但 $U(1)$规范不变仍然保持. Baskaran 等人[8.55]及 Kotliar[8.56]等人引入了 $U(1)$规范不变的 Spinon 和 holon 算符，建立了描述高温超导体正常态反常的理论，并在解释如霍耳效应等许多实验现象中取得成功. 当掺杂量较小时，$SU(2)$规范不变仍可以近似地用来描述自旋激发的低能情形. 但是原有的各种简并相出现分裂. Zhang[8.57]指出 d 波 RVB 态比磁通相更稳定. Nagaosa 等人[8.58]给出了平均场相图，Ubbens 等人[8.59]也研究了 t-J 模型中的相图. 一般地说这些平均场理论给出的超导转变温度过大(大约是几百 K). Ubbens 等人[8.60]指出规范场的涨落压制超导转变温度.

$U(1)$规范场理论在解释高温超导体正常态性质上取得了一定的成功，例如输运性质、磁性质及超导态的反常，以及费米面随掺杂的演变[8.61]等. 但该理论存在着一定的缺陷[8.62]，例如当考虑

了规范场涨落，d 波配对态成为不稳定的了.

为了克服 $U(1)$ 理论的缺陷，Lee 等人提出了一个 $SU(2)$ 的平均场理论[8.63]. 这是一个非半满的 $t\text{-}J$ 模型仍然保持 $SU(2)$ 对称性的理论，关键是引入了两分量的玻色子. 在 $SU(2)$ 表示中的两分量玻色场实际上是标准的辅助玻色场转动生成的，因此它与 $U(1)$ 的平均场理论有着密切的联系. 该理论给出相图以及欠掺杂区费米面的演变，与实验定性符合. 他们在研究自旋响应及比热容时[8.64]，指出规范场的涨落是十分重要的. 最近，他们基于准粒子的概念[8.65]，唯象地计算了超导态中的超流密度. 指出准粒子的热激发对超导态的影响较大，给出超导转变温度正比于超流密度[8.66]的结果. 这是 $U(1)$ 理论，既使计入规范涨落也不能给出的. $SU(2)$ 理论，计入低能激发可以导出上述的唯象假设. 并给出了赝隙的一种解释.

规范场理论，一方面依据规范涨落，进一步分析正常态及超导态的其他许多性质，如相分离，还要作许多工作. 另一方面，作为其基础的自旋电荷分离的图象，还有待进一步考查、有人设计[8.67]，利用注入自旋的技术来测量电荷和自旋的不同的扩散常数，来检验自旋与电荷的分离.

8.5.9 $SO(5)$ 理论

铜氧化物超导体发现十年来，人们对高温超导普适相图的内涵，已形成了较为深入的共识. 高温超导的形成是反铁磁母化合物通过增加掺杂形成自旋单重态配对从而凝聚的结果. 掺杂一方面破坏了反铁磁长程序，另一方面又促进自旋单重态配对地形成. 如何依据不同掺杂浓度将基于同一交换作用的反铁磁母化合物与超导态联系起来，这是令人感兴趣的问题. 张守晟博士提出高温超导的 $SO(5)$ 理论[8.68]，在研究反铁磁性与高温超导电性统一描述方面迈出了重要的一步. 尽管目前对于 Hubbard 模型是否存在 $SO(5)$ 对称性还存在争论[8.69]，用 $SO(5)$ 这样一个五维广义磁体

的超自旋转动群,使反铁磁性和超导电性统一起来的巧妙理论还是十分吸引人的.张守晟从微观哈密顿量出发给出了$SO(5)$对称性存在的证明,同时根据$SO(5)$对称性建立了描述高温超导体低能性质的非线性σ模型,并强调指出模型较好地描述了反铁磁母化合物通过掺杂演化为超导态的过程.该理论预言了一些重要的实验,例如,如果样品十分清洁,那么在反铁磁态与超导态之间存在一个一级相变;在欠掺杂区,超导态的涡旋线中心是一个反铁磁核等等.这些预言有待于实验的检验.最近,一些关于$SO(5)$理论的微观基础的讨论相继出现[8.70].然而,对于高温超导铜氧化物这样一个复杂系统的丰富物理性质是否都能够通过$SO(5)$对称群破缺出来,还有待进一步的研究.另外,$SO(5)$对称性的实验根据目前还有争论[8.71].总之,高温超导的$SO(5)$理论还有许多工作要做,最吸引人的就是只从$SO(5)$的对称性出发,提出一些不依赖于微观模型的判定性实验.

8.6 小　结

问题很明显,在艾里舍贝格理论的框架下,可以用其他的机制取代原来的电声耦合,发展新的超导配对机制.特别值得注意和令人感兴趣的是高温超导体的短相干长度使人们想到局域配对机制应是重要的.正常态中的强关联特征也已明白的告诉人们:近自由的波函数不再是描述电子态好的出发点,换句话说k不再是好的量子数.窄能带的局域化的电子态应是更适当的描述.以Hubbard模型为代表的点阵模型,就是在这种背景下受到特别重视的.自然,局域配对应是比库柏配对更适当的描述.局域配对又称实空间配对,只要有局域净剩吸收作用存在,就可以被包容在艾里舍贝格理论框架中.即使是电子本源的玻色元激发(如激子、等离激元)都可以取代或附加在原理论中声子的位置上.困难在于Migdal定理已失效,顶角修正不能再被忽略.问题的关键是需要找出高温超导

体与那些显示电子有序化的不超导的局域配对材料之间的本质区别. 因为,吸引配对也出现在非超导的变价系统和重费米子系统中. 局域配对并不等于一定出现超导性. 关键是相干凝聚及非对角长程序的出现. 在上述的意义下,似乎纯库仑排斥型的作用不能导致配对及超导,至少是在艾里舍贝格理论的框架下是这样. 历史上已有人论证过,在某种特别的电荷分布情形,并不排除配对的可能性. 姑且不论这种情形中,近来已有人用重整化群证明,在极强的库仑排斥下,只要附加一点点吸引力(声子应该是可以提供的),载流子就不可避免地导致配对. 虽然这个论证是在一维情形给出的,但是至少给人们一些启示:在强关联的条件下,超导机制的可能性会是多种多样的.

参考文献

8.1 G. Kotliar et al, Phys. Rev. Lett., 57(1986)1362

8.2 Shiping Feng et al, Phys. Rev., B 49(1994)2368

8.3 P. Fulde, "Electron Correlations in Molecules and Solids" (Springer Heidelberg, 2nd. 1993)

8.4 D. Poilblance et al, Phys. Rev., B47(1993)14267

8.5 Z. Liu et al, Phys. Rev., B44(1991)2414; B45(1992)2425

8.6 E. Dagotto, Phys. Rev. Lett., 73(1994)728

8.7 C. H. Chen et al, Phys. Rev., B 41(1990)8702

Z. B. Su et al, Phys. Rev. Lett., 63 (1989)1318

8.8 K. Yonemitsu et al, Phys. Rev. Lett, 69(1992)965

A. Dobry et al, Phys. Rev., B 49 (1994)505

8.9 D. Poilblance et al, Phys. Rev., B 49 (1994)12318

8.10 M. Boninsegni et al, Phys. Rev., B 45 (1992)4877; 46(1992)560

8.11 B. Shraiman et al, Phys. Rev. Lett., 61(1988) 740

8.12 G. F. Reiter, 1992, Preprint

8.13 A. Auerbach et al, Phys. Rev. Lett., 66 (1991)2262

8.14 E. Dagotto et al, Phys. Rev., B 43(1991)2262

D. Poilblanc et al, Phys. Rev., B 47(1993)3268

8.15 G. Martinez et al, Phys. Rev., B 44(1991)317

8. 16 G. Fano et al, Phys. Rev. , B 46(1992)1048
8. 17 W. Stephen et al, Phys. Rev. Lett. , 66(1991)2258
8. 18 L. N. Cooper, Phys. Rev. , 104(1956)1189
8. 19 A. B. Migdal, Zh. EKSP. Teor. Fiz. , 34(1958)1438; Sov. Phys. JETP. , 7 (1958)996
8. 20 A. S. Alexandorov et al. Phys. Rev. , B 23(1981)1796; B 24(1981)1164
8. 21 H. De Raelt et al, Phys. Rev. , B 47 (1983)6097
A. S. Alexanhov et al, Int. J. Mod. Phys. , B 8(1994)2075
8. 22 J. R. Schrieffer, Physica C, 185 – 189 (1991)17
8. 23 C. M. Varma et al, Phys. Rev. Lett. , 63(1989)1996
8. 24 A. E. Ruckenstein et al, Physica C, 185—189(1991)134
8. 25 M. Frick et al, Phys. Rev. , B 42(1990)2665
8. 26 S. Kivelson et al, Phys. Rev. , B 42(1990)6523
8. 27 T. Domanski et al, Phys. Rev. , B 54(1996)3058
8. 28 F. F. Assaad et al, Phys. Rev. Lett. , 77(1996)4592
8. 29 Z. X. Shen et al, Phys. Rev. Lett. , 78(1997)1771
M. R. Norman, Phys. Rev. Lett. , 79 (1997)3509
8. 30 C. N. Yang, Phys. Rev. Lett. , 63(1989)2144
8. 31 G. S. Tian, Phys. Lett. , A 192(1994)278
8. 32 H. Ding et al, Nature, 382(1996)51
A. G. Loeser et al, Science, 273(1996)325
8. 33 G. Blumberg et al, Science, 278(1997)1427
8. 34 P. W. Anderson, Science, 215(1987)1196
8. 35 W. Metzner et al, Int. J. Mod. Phys. , B 9 (1995)1959
8. 36 F. D. M. Haldane, J. Phys. , C 14 (1981)2585
8. 37 E. H. Lieb F. Y. Wu. , Phys. Rev. Lett. , 20(1968)1445
8. 38 P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. , 67 (1991)2092
8. 39 P. W. Anderson, Physica C, 185—189(1991)11
8. 40 Qimiao Si, Phys. Rev. Lett. , 78(1997)1767
8. 41 H. Romberg et al, Phys. Rev. , B 42 (1989)783
8. 42 E. Dagotto et al, Phys. Rev. , B 41(1990)2585
T. Barnes et al, Phys. Rev. , B 40 (1989)10977
8. 43 E. Dagotto et al, Phys. Rev. , B 41 (1990)9049
8. 44 J. Riera et al, Phys. Rev. , B 47(1993)15346

8.45 A. S. Alexandrov, Phys. Rev., B 38(1988)925

8.46 A. S. Alexandrov et al, Phys. Rev. Lett., 71(1993)1075

8.47 J. R. Schrieffer et al, Phys. Rev. Lett., 60(1988)944

8.48 T. Moriya et al, J. Phys. Soc. Jpn, 59(1990)2905

R. Eder et al, Z. Phys., B 78 (1990)219

8.49 W. P. Su, Phys. Rev., B 37(1988)9904

8.50 K. Levin et al, Physica, C 175(1991)449

8.51 A. J. Millis et al, Phys. Rev., B 42(1990)167

8.52 A. Virosztek et al, Phys. Rev., B 42(1990)4064

Phys. Rev. Lett., 67 (1991)1657

8.53 G. Baskaran et al, Solid State Commun 63(1987)973

A. Ruckenstein et al, Phys. Rev., B 36(1987)857

G. Kotliar, Phys. Rev., B 37(1988)3664

8.54 I. Affleck et al, Phys. Rev., B 38(1988)745

8.55 G. Baskaran et al, Phys. Rev., B 37(1988)580

8.56 G. Kotliar et al, Phys. Rev., B 38(1988)5142

8.57 F. C. Zhang, Phys. Rev. Lett., 64(1990)974

8.58 N. Nagaosa et al, Phys. Rev., B 45(1992)966

8.59 M. U. Ubbens et al, Phys. Rev., B 46(1992)8434

8.60 M. U. Ubbens et al, Phys. Rev., B 49 (1994)6853

8.61 Xi Dai et al, prepint

D. H. Kim et al, Phys. Rev., B 55(1997)591

8.62 P. A. Lee et al, preprint

8.63 X. G. Wen et al, Phys. Rev. Lett., 76(1996)503

8.64 D. H. Kim et al, Cond-mat /9702218

8.65 P. A. Lee et al, Phys. Rev. Lett., 78 (1997)4111

8.66 X. Uemura et al, Phys. Rev. Lett., 62(1989)2317; ibid 66(1991)2665

8.67 Qimiao, Si Phys. Rev. Lett., 78 (1997)1767

8.68 S. C. Zhang, Science, 275(1997)1089

8.69 M. Greiter, preprint, Cond-mat /9705049, Cond-mat/9705282

S. C. Zhang preprint, Cond-mat /9705191

G. Baskaran and P. W. Anderson, prepring Cond-mat /9706076

8.70 C. P. Burgess et al, preprint Cond-mat /9707290

8.71 S. Rabello et al, preprint Cond-mat /9707027

8.72 S. Trugman, Phys. Rev., B 37(1988)1597

第九章 结 束 语

实际上这本书是无法写结束语的。在结束本书的写作之际，高温超导研究仍在继续迅速发展之中. 我们既不能把已经取得的进展完全反映在本书之中，更无法把新近的成果及时吸收进来. 在前面各章中概要地介绍了高温超导铜氧化物的物理性质的诸多方面的结果，但仍然无法回答一些基本问题：导致配对凝聚的机制是什么?配对前后的电子状态是怎样的?不能回答这两个问题，就更无法回答实际上很重要的另一个问题：是否可能获得更高的 T_c 乃至室温量级的新超导体?它如实地反映着高温超导电性研究的总体阶段和水平. 显然要回答这些根本问题，必须做更多的工作，包括实验、理论及计算研究，回答在前面各章中陈述过的那些待解决的课题. 由于这个体系的复杂性，企图很快回答它们是相当困难的.

回想起1911年发现超导电性到高温超导电性发现70多年间，以平均每年不到0.3 K 的速度改变着 T_c 的纪录，并在此期间花费了46年才孕育出 BCS 理论. 高温超导发现刚刚十年多，T_c 以每年多于10 K 的速度在增长. 又揭示出如此众多的反常奇异性质，向传统凝聚态物理学提出了严重的挑战. 人们对固态物质的认识必将发生重大改变.

从1986年开始的高温超导新纪元，恰恰是从 BCS 判据的相反极端开始. 按照 BCS 的思路，新的超导材料应从(费米能处)高态密度、更强的电子声子相互作用的好金属中去寻找. 高温超导却是低载流子的坏金属，在其中有很强的电子-电子相互作用. d 波超导电性的被确立，使多数人相信高温超导电性的微观机制，与 BCS 超导体应有很不同的本源和机制，应有不同的高 T_c 的判据.

目前的高温超导研究也许只能说是处在初级阶段，在微观机制上远未达成共识，更谈不上预言未来新高温超导材料研究的走向.

十多年来研究范围基本局限于钙钛矿结构铜氧化物家族，很难说还有多大的发展潜力. 在一些经验直觉的指引下，扩展研究范围，已取得了一些进展，如梯形（Ladder）材料、无铜体系（如 Sr_2RuO_4）等，但 T_c 仍不高，还有"闯进来"的新体系 A_3C_{60}. 总之，当前已进入了发现新超导材料的相对缓慢期，扩展思路找寻新的体系不失为一种选择.

基础性研究及应用的研究始终没有停止过. 人们希望对已有高 T_c 材料的深入认识，包括对全相图的统一认识上的突破，会对人们找寻新高 T_c 材料更多的启示.

虽然应用及应用基础研究在本书中基本上未涉及，绝不是说它们不重要. 对于应用前景人们始终是充满信心的，十分看好它的潜在应用前景. 权威部门预言，高温超导应用到2020年将达到1500～2000亿美元的市场规模.

本书只想强调高温超导电性研究的基础研究方面. 它作为凝聚态物理及相关领域的带动学科，它的巨大作用是很难估量的. 当代凝聚态理论权威，诺贝尔奖获得者安德森及施里弗在他们1991年一篇重要文章中指出，"我们正在重写凝聚态物质的教科书，将增加卷二，正如 BCS 曾经是目前已扩展至13个数量级的温度区域的新类型物理学的曝光一样，或许我们会成为揭开物理学又一巨大进展的见证人."

部分名词英汉对照表

AES	俄歇电子谱
AF	反铁磁
ARIPES	角分辨逆光电子谱
ARPES	角分辨光电子谱
BCS	巴丁-库珀-施瑞弗
BIS	轫致辐射等色谱
BZ	布里渊区
CHN	Chakravarty-Helperin-Nelson
CSG	簇状自旋玻璃
CT	电荷转移
CTI	电荷转移绝缘体
D-M	Dzyaloshinskii-Moriya
Doniach Sunjic	Doniach S. Sunjic M.
EDC	能量分布曲线
EELS	电子能量损失谱
ESR	电子自旋共振
EXAFS	扩展 X 射线吸收精细结构
FLEXC	涨落交换近似
GL	Ginzberg-Landau(金兹堡-朗道)
IR	红外
IPES	逆光电子谱
LAPW	线性缀加平面波法
LDA	局域密度泛函近似
LEED	低能电子衍射
LHB	下 Hubbard 带
LSW	线性自旋波
Marginal	边缘
MBZ	磁布里渊区
MFL	边缘费米液体(模型)
MIR	中红外

Nesting 蜂窝状
NMR 核磁共振
NQR 核四极矩共振
NS 中子散射
PAM 周期安德森模型
PES 角积分光电子谱
QHAF 量子海森伯反铁磁
QMC 量子蒙特卡罗
quasi 准(或赝)
REIPES 共振逆光电子谱
REPES 共振光电子谱
Rf SQUID 射频超导量子干涉器件
RPA 无规相近似
RVB 共振价键
SB Slave Boson
SBMF Slave Boson 平均场
SCBA 自洽玻恩近似
SDW 自旋密度波
SF Slave Fermion
SQUID 超导量子干涉器件
STM 扫描隧道显微镜
UHB 上 Hubbard 带
UPES 紫外光电子谱
XAS X 射线吸收谱
XPES X 射线光电子谱
ZRS Zhang Rice 单重态
ZRT Zhang Rice 三重态
ZSA Zaanen-Sawatzhy Allen
μSR μ 介子自旋共振
2D 二维
2D SL QHAF 二维四方点阵量子海森伯反铁磁
3D 三维